



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

KRYOGENNÍ TECHNIKA

CRYOGENIC TECHNIQUE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michael Zrůst

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Kracík, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Michael Zrůst**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Petr Kracík, Ph.D.**
Akademický rok: 2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Kryogenní technika

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Kryogenika se zabývá fyzikou velmi nízkých teplot, a to jak jejich dosažením, tak i následným udržením. Kryogenika se využívá v mnoha oborech, ať již v kosmonautice, chlazení supravodivých materiálů či technologickou úpravou komponent strojů a zařízení.

Cíle bakalářské práce:

- popište způsoby dosažení velmi nízkých teplot v kryogenice
- popište technologie v kryogenní technice – popište vliv velmi nízké teploty na materiály

Seznam doporučené literatury:

DINÇER, İbrahim a Mehmet KANOĞLU. Refrigeration Systems and Applications. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2010. DOI: 10.1002/9780470661093. ISBN 978-0-470-66109-3.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá technologií kryogenních teplot, zkapalňování plynů v tomto teplotním intervalu, efektem těchto teplot na materiály a izolací. Úvodem je uvedena stručná historie vývoje tohoto oboru. Následuje část o plynech, které se v kryogenních teplotách zkapalňují, jejich vlastnosti a využití. Další kapitola se zabývá změnami vlastností materiálu při těchto nízkých teplotách. Největší kapitolou je kapitola o zkapalnění, ve které je popsán princip chladičů, tepelných výměníků a zkapalňovačů. Dále jsou popsány způsoby ochlazení média expanzí, charakterizovány cykly, které se využívají k dosažení požadovaných teplot a způsoby separace směsí tekutin. V poslední kapitole je probírána izolace, která se využívá k uchování teploty uvnitř prostorů.

Klíčová slova

Kryogenní technika, kapalné plyny, chlazení, kryogenní cykly, mechanické chladiče, magnetické chlazení, separace, izolace

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with technology of cryogenic temperatures, liquefying gases in this temperature interval, effects of these temperatures on materials and insulations. In the introduction, brief history of development of this field. Next part is about gases which get liquefied in cryogenic temperatures and their applications. The largest chapter is chapter about liquefying in which principle of coolers, heat exchangers and liquefiers is described. Next, means of cooling by expansion, cooling cycles used to reach desired temperatures and ways of separating gas mixtures, are specified. In the last chapter insulation used to maintain cryogenic temperatures inside space is discussed.

Key words

Cryogenics, liquefied gases, refrigeration, cryogenic cycles, mechanic refrigerators, magnetic refrigerating, separation, insulation

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ZRŮST, Michael. Kryogenní technika [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-05-14]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123710>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav, 2020. 46 s. Vedoucí práce Petr Kracík.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Kryogenní technika vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....
Datum

Jméno a příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto panu Ing. Petru Kracíkovi Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce.

OBSAH

Úvod	11
1 Zkapalněné plyny	12
1.1 Vzduch	12
1.2 Dusík	13
1.3 Kyslík	13
1.4 Vodík	13
1.5 Methan a zemní plyn	14
1.6 Argon	15
1.7 Neon	15
1.8 Hélium	15
2 Efekt kryogenních teplot na materiály	18
3 Proces chlazení, zkapalňování a separace	20
3.1 Chladič	20
3.1.1 Tepelný výměník	20
3.2 Zkapalňovač	21
3.3 Expanze	21
3.3.1 Izoentropická expanze	21
3.3.2 Izoentalpická expanze	22
3.4 Chladicí systémy	23
3.4.1 Ideální Carnotův cyklus	23
3.4.2 Kaskádová komprese	23
3.4.3 Linde-Hampsonův cyklus	24
3.4.4 Claudův cyklus	24
3.4.5 Joule-Thompsonův cyklus	25
3.4.6 Stirlingův cyklus	26
3.4.7 Braytonův cyklus	26
3.4.8 Gifford-McMahonův cyklus	27
3.4.9 Solvayův cyklus	28
3.4.10 Pulzní trubice	29
3.4.11 Adiabatická demagnetizace paramagnetické soli	30
3.4.12 Jaderná demagnetizace	31
3.4.13 Chlazení rozpouštěním $^3\text{He}/^4\text{He}$	32
3.4.14 Pomeranchukovo chlazení	33
3.5 Separace	34
3.5.1 Membrány a metoda PSA	34
3.5.2 Rektifikace	35
4 Izolace	37
4.1 Převod tepla	37
4.2 Typy Izolace	37
4.2.1 Pěnová izolace	37
4.2.2 Prášková izolace a vláknité materiály	38
4.2.3 Vakuová izolace	38

4.2.4	Vakuoprášková izolace	38
4.2.5	Vakuoprášková izolace s příměsí kovu	38
4.2.6	Vícevrstvá izolace.....	39
ZÁVĚR		40
5	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	41

Úvod

Kryogenika je věda zabývající se produkcí kryogenních teplot a zkapalněných permanentních plynů a efekty kryogenních teplot na materiál. Samo slovo pochází z řečtiny, konkrétně ze dvou slov, „kryos“, což je zima v překladu, a „genic“ neboli produkce. Jak tedy i název oboru napovídá, jedná se o produkci chladu, či chlazení média. Chladem by se mohla definovat i skupenská změna vody na led a obecně je tento pojem velmi subjektivní, proto je třeba specifikovat, že o kryogenní oblasti teplot se dá uvažovat až hluboko pod bodem mrazu, v oblasti teplot, ve kterých se zkapalňují takzvané permanentní plyny, které se mohou zkapalnit až pod hranicí 123 K.

Poprvé je o zmínka o zkapalnění plynu v roce 1825 Michaelem Faradayem, kterému se podařilo zkapalnit některé plyny poté co nechal stlačené plyny chlazené ledem prudce expandovat, jako například oxid uhličitý nebo amoniak. Jeho metoda však nebyla dostačující pro zkapalnění všech plynů, které kvůli neznalosti kritické teploty plynů, které byly označeny jako tzv. permanentní plyny. Tyto plyny se nepodařilo zkapalnit kvůli neznalosti kritické teploty těchto plynů. Tu objevil Andrews v roce 1869. V roce 1877 se nezávisle na sobě podařilo Cailletetovi ve Francii a Pictetovi ve Švýcarsku zkapalnit kyslík a tím provést experimenty pod kritickou teplotou. Do té doby ale bylo toto zkapalnění vždy jen otázka velmi krátkého času, případně jen vytvoření mlhy nebo několika kapek. [1, 2, 6, 8]

V roce 1883 bylo poprvé v Krakově zkapalněno větší množství kyslíku a dusíku. Větším množstvím je myšleno jasně rozeznatelná kapalina. Roku 1892 Dewar vytvořil první „termosku“, nádobu se dvěma stěnami oddělenými od sebe vrstvou vakua pro omezení přenosu tepla vedením a zároveň postříbřené zevnitř k omezení přenosu tepla zářením. Také se mu povedlo poprvé zkapalnit vodík pomocí izoentalpické expanze o šest let později. Roku 1908 se podařilo poprvé zkapalnit helium při teplotě 4,2 K. Roku 1911 objevil Kamerlingh-Onnes supratekutost a λ -přechod u Helia-4 a o dva roky později i supravodivost rtuti při 4,2 K. [1, 6, 7, 8]

1 Zkapalnění plyny

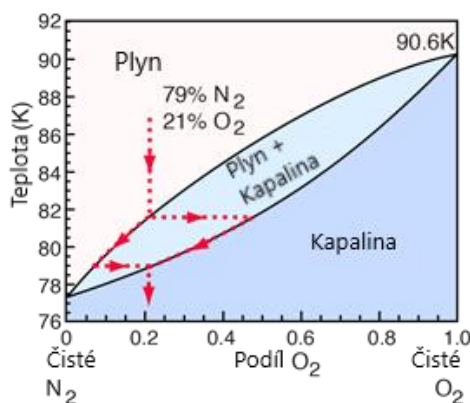
Jak už bylo dříve uvedeno, kryogenní věda se zabývá plyny s teplotou kondenzace pod 123 K. Díky výkonu dnešních chladičů není problém zkapalnit jakýkoliv plyn ve větším množství. Dnešní chladiče dokážou ochladit látku až po teplotu 2 K, což je více než dost pro zkapalnění jakéhokoliv plynu, díky čemuž se kryogenní látky staly nedílnou součástí mnoha odvětví průmyslu. Nejčastěji zkapalňované plyny jsou uvedeny v tabulce 1 se základními fyzikálními vlastnostmi a blíže jsou popsány v následujících podkapitolách.

Tabulka 1 – vlastnosti kryogenních plynů [58, 74]

Plyn	Teplota varu [K]	Teplota tuhnutí [K]	hustota [kg/m ³]	Teplota kritického bodu [K]	Tlak kritického bodu [Mpa]
Vzduch	78,6	59,8	1,29	132,6	3,786
N ₂	77,4	63,1	1,25	126,2	3,4
O ₂	90,2	54,4	1,43	154,8	5,08
H ₂	20,3	14	0,09	33,2	1,3
CH ₄	111,6	90,7	0,68	190,7	4,64
Ar	87,3	83,8	1,78	150,7	4,86
Ne	27,3	24,8	0,9	44,4	2,65
He	4,2	0,95 při 2,5 Mpa	0,18	5,19	0,23

1.1 Vzduch

Vzduch jakožto směs plynů tvoří velkou spodní část naší atmosféry. Poprvé byl vzduch zkapalněn v Polsku v roce 1883 dvojicí Wróblewski a Olszewski. Vždy před samotným zkapalňováním vzduchu se musí z plynu odstranit nežádoucí látky jako je například vodní pára a oxid uhličitý, které by se v daných teplotách mohly vyskytovat v pevném skupenství, což by mohlo. Skládá se ze 78 % dusíku, 21 % kyslíku a necelého procenta argonu. Kritická teplota vzduchu je 78,6 K, avšak kondenzace začíná již při vyšší teplotě. Tato teplota přirozeně leží mezi teplotami kondenzace kyslíku a dusíku, jelikož se jedná o směs viz obrázek 1. Kapalný vzduch absorbuje teplo velice rychle a může být velice obtížné udržet stejné složení, jelikož dusík má nižší teplotu varu a začne se odpařovat. Se zvyšující koncentrací kyslíku se začne dále zvyšovat teplota. Kapalný vzduch se dříve hlavně využíval jako chladicí kapalina, avšak postupně byl nahrazen lepšími kryogenními látkami. Nyní je jeho hlavní podstata v mezistupni výroby kapalného kyslíku a kapalného dusíku frakční destilací. [9, 10]



Obrázek 1 - N₂-O₂ diagram [10]

1.2 Dusík

Největší součástí vzduchu je dusík. V přírodě se vyskytují jeho 2 izotopy, a to ^{14}N a ^{15}N . Dusík-14 je z těchto dvou mnohem více zastoupen, až 99,7 % veškerého přírodního dusíku. Dusík-15 je mnohem vzácnější tedy, ale i pro něj se najde využití hlavně ve spektroskopii. První zkapalnění dusíku se pojí se zkapalněním vzduchu, jehož je součástí, tudíž rok 1883 je i rokem prvního kapalného dusíku a Krakówská univerzita jeho prvním výrobcem. [14, 17]

Jeho tekutá forma, označována LN_2 nebo LIN, je jednou z nejbezpečnějších kryogenních kapalin. Je téměř chemicky neaktivní, není jedovatý, vznětlivý ani výbušný. Vzhledově připomíná vodu, je bezbarvý a bez zápachu. I po zkapalnění si nadále zachovává svou dvouatomovou strukturu propojenou trojnou vazbou. Van der Waalsovy síly mezi těmito molekulami způsobují nízkou teplotu varu. Tento bod varu za normálního tlaku leží na teplotě 77,4 K a na pevné skupenství přechází při teplotě 63,2 K. [13, 15, 17]

Var kapalného dusíku je velice rychlý a agresivní, což umožňuje pozorovat takzvaný Leidenfrostův efekt, kdy vypařovaná kapalina produkuje izolační vrstvu páry, která zabraňuje přímému dotyku kapaliny a teplejšího povrchu. Musí samozřejmě platit, že teplota daného povrchu musí být o dost vyšší, například pro výskyt tohoto jevu u vody, musí být teplota povrchu 194 °C. Také to znamená, že při dosažení teploty varu dochází k jeho obrovské expanzi, jelikož objem stejného množství jeho kapalně fáze a plynné fáze je v poměru 1:694. To s sebou přináší značná rizika při skladování kapalného dusíku. [13, 14]

Čistý dusík se vyrábí z velké většiny právě frakční destilací kapalného vzduchu, kdy se využívá jeho nižší teploty varu oproti kyslíku. Dusík se využívá široce jako chladivo například v potravinářském průmyslu při mražení jídla a tlakování plastových lahví pro podporu pevnosti struktury, v medicíně pro zmrazení buněk a také při výrobě dalších obtížně zkapalnitelných plynů, kde plní funkci předchlazení. V metalurgickém a chemickém průmyslu se využívá jako inertní atmosféra. Jeho široké rozšíření v různých oblastech je částečně zapříčiněno jeho jednodušší produkcí a tím i nízkou cenou. [6, 13, 15, 17, 19]

1.3 Kyslík

Druhou větší složkou získávanou ze vzduchu je kyslík, který zaobírá necelých 21 % vzduchu. Kyslík se vyskytuje ve třech stabilních izotopech, nejčastěji jako Kyslík-16, který se vyskytuje v 99,3 % všeho kyslíku. Další dva izotopy jsou kyslík-17 a kyslík-18. Je to silné oxidační činidlo, reagující často s organickými látkami a kovy, s nimiž vytváří oxidy. Kyslík je potřebný pro hoření a se zvyšujícím se podílem kyslíku je hoření agresivnější. Proto je potřeba, aby bylo všechno náčiní řádně vyčištěno a zkonstruováno z materiálů s vysokou teplotou vzplanutí a nereaktivností s kyslíkem. [2, 17, 23, 74]

Kapalný kyslík má o něco vyšší teplotu tuhnutí než dusík, a to 90 K a na pevné skupenství přechází při teplotě 54,4 K. Je světle modré barvy a je silně paramagnetický. Tvoří dvouatomové molekuly stejně jako plyn, avšak vyskytuje se teorie, která označuje kapalný kyslík za 4atomové molekuly. Tato teorie vznikla roku 1924 G. N. Lewisem, ale nebyla tak úplně potvrzena. Ačkoliv nebyly nalezeny stabilní čtyř atomové molekuly, bylo zjištěno že molekuly kapalného kyslíku tvoří dvojice s opačným spinem. [11, 23]

Kapalný kyslík je široce využíván v lékařství a letectví. Jako samotné chladivo se moc nevyužívá vzhledem k vysoké reaktivnosti a nebezpečí vzplanutí nebo výbuchu organického materiálu který je touto kapalinou ovlivněn. Využívá jako oxidační činidlo, zdroj kyslíku a také jako palivo pro rakety. [21, 23]

1.4 Vodík

Vodík je prvkem, tvořícím větší část hmoty ve vesmíru. Tento prvek zaujímá první místo v periodické soustavě prvků a může se vyskytovat ve třech izotopech. [63]

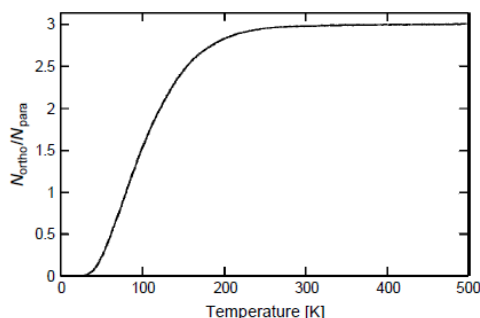
Prvním a nejčastějším je klasický vodík, který neobsahuje žádný neutron. Druhým je deuterium obsahující jeden neutron, který se také označuje jako „těžká voda“. Třetím izotopem vodíku je tritium, který je radioaktivní a nestabilní s poločasem rozpadu přes 12 let. [63]

Vodík tvoří dvouatomové molekuly H_2 se silnými kovalentními vazbami mezi atomy a slabšími van der Waalsovy silami mezi molekulami. Tyto slabší vazby jsou částečně příčinou velice nízké teploty varu a tání. Konkrétně vodík se mění v kapalinu při teplotě 20 K a tuhne při teplotě 14 K. [20, 62]

Vodík je unikátní v tom, že se vyskytuje ve dvou molekulárních formách, orto- a para-. Rozdíl mezi nimi je spinové číslo protonů. Pokud mají oba protony stejné spinové číslo, jedná se o orto-hydrogen, opačné spinové číslo. Typ para má nižší vnitřní energii, tudíž přeměna orto-hydrogenu na para-hydrogen je exotermickou reakcí, která je velice pomalá, proto je potřeba katalyzátorů. Při chlazení se tedy uvolňuje velké množství tepla, protože při chlazení plynu se vodík skládá ze 75 % ortovodíku a při zkapalnění je 99,8 % para-hydrogen. Tato transformace zapříčiní, že se při přeměně vypaří až 70 % kapaliny. [6, 20, 66]

Deuterium se také skládá z obou molekulárních formách, v normálním stavu za pokojové teploty tvoří ze dvou třetin orto-hydrogen. Při chlazení se znovu para-hydrogen mění na orto-hydrogen a při 20 K se skládá z 98 % orto-hydrogenu. [74, 66]

Je nutno uvést že fyzikální vlastnosti vodíku se mění s teplotou v závislosti na poměru těchto dvou forem. Vodík je velice nebezpečný, jelikož ve směsi se vzduchem je výbušný, pokud je podíl vzduchu vyšší než 4 %. Toto je jedním z důvodů proč se kapalný vodík nepoužívá jako chladivo. Naopak se používá jako raketové palivo vzhledem k jeho vysoké hořlavosti, nízké energii potřebnou k zažehnutí a faktu, že produktem hoření je voda nebo pokud je použit kapalný kyslík jako oxidační činidlo, tak je voda nebo vodní pára doprovázena ozonem a peroxidem vodíku. Experimentuje se i s možností využití jako paliva pro spalovací motory. Některé kryochladiče s uzavřeným okruhem používají vodík jako pracovní látku. [20, 64, 66, 67]



Obrázek 2 - Poměr orto a para vodíku v závislosti na teplotě [6]

1.5 Methan a zemní plyn

Zemní plyn, ve zkapalněné formě označován jako LNG, je jedním z fosilních paliv. Tvoří se během milionů let z organické hmoty. 95 % zemního plynu zaujímá methan. První zkapalnění methanu se podařilo v roce 1886 K. Olszewskimu, avšak vzhledem k tomu, že malou část zemního plynu tvoří i hélium, první zkapalnění velkého množství zemního plynu proběhlo až za 1. světové války. [18, 26]

Metan patří mezi uhlovodíky, skládající se z jednoho atomu uhlíku a čtyř atomů vodíku. Je netoxický, bez zápachu a barvy. Teplota varu je 111,2 K a tuhnutí 90,7 K. Methan může tedy existovat i v tuhém stavu, a to v několika formách. Za normálního tlaku tuhne methan na Methan I, který má kubickou mřížku. [22, 24]

Zemní plyn v kapalné formě, označován zkratkou LNG, je bez zápachu a barvy. Do tohoto skupenství se dostává při teplotě zhruba 117 K. Při procesu zkapalňování se musí ze

zemního plynu odstranit částičky prachu a nežádoucí komponenty. Zkapalnění tohoto plynu je velice důležitou technologií, jelikož při zkapalnění se jeho objem zmenší šestsetkrát a je možné ho přesouvat na větší vzdálenosti. Zemní plyn kvůli této kompresi lze transportovat efektivně pouze v kapalném stavu, v krajním případě ve velice stlačeném stavu jako CNG, což je anglická zkratka pro stlačený zemní plyn. [25, 27]

Hlavní význam LNG je právě pro transport zemního plynu, díky jeho malému objemu. Kapalina je po převozu na místo znovu přeměněna na plyn. Dále se využívá jako palivo spalovacích motorů pro lodní a nákladní dopravu, kde například oproti dieselu přináší ekologickou výhodu nižších emisí a využívá stejného motoru jako vozidla na CNG. Methan stejně jako zemní plyn je využíván jako palivo pro kotle, motory. Kapalným metanem konkrétně je využíván pro raketové motory. [22, 26, 27]

1.6 Argon

Argon patří mezi vzácné plyny, vyskytující se v atmosféře v relativně malém množství. Tento prvek tvoří 1 % objemu naší atmosféry, což se může jevit jako malé množství, ale ve skutečnosti je třetím nejhojnějším prvkem plynného obalu planety. Jednou z vlastností argonu je jeho atomární složení, jelikož neobsahují žádné volné elektrony, což znamená že se, obecně vzácné plyny, téměř neumí vázat na jiné atomy a být součástí chemických reakcí. Vzhledem k této skutečnosti je zdrojem argonu právě vzduch, a to jeho kapalná část, jelikož se získává frakční destilací kapalného vzduchu. [28, 30]

Kapalný argon, nejčastější ze vzácných plynů, je bezbarvý, těžší než voda, bez chuti a zápachu a je nehořlavý. Hlavní vlastností, jak již bylo zmíněno, je nereaktivnost. U argonu obzvláště, jelikož se zatím nepodařilo iniciovat chemickou reakci argonu s jiným prvkem. Za normálních podmínek se argon vyskytuje ve třech izotopech a to ^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar , avšak mnoho dalších izotopů lze syntetizovat v laboratoři, ale tyto izotopy nejsou stabilní. Z těchto izotopů většinové množství argonu v přírodě zabírá ^{40}Ar . Teplota varu kapalného argonu je 87,3 K a teplota tuhnutí se vyskytuje velice blízko, a to při teplotě 83,8 K. Díky inertnosti kapalného argonu není potřeba speciálního materiálu pro transport této kapaliny, jelikož koroze není skutečnou hrozbou pro materiál přicházející do styku s touto kapalinou. Nebezpečí argonu je v jeho vysoké hustotě a nižší teplotě kondenzace oproti kyslíku, kdy v nevětrané místnosti dokáže tento prvek rychle snížit procento kyslíku pod úroveň podpory života. [12, 29, 31]

V oblasti využití je výhodou jeho nízká cena oproti dalším tekutinám s podobnými vlastnostmi. Argon se využívá ve slévárenství pro čištění forem, je součástí argon-kyslíkového oduhličením nerezových ocelí. Ve sváření je využíván jako ochranná atmosféra pro svařování těchto ocelí, hliníku a dalších materiálů. Kapalný argon je využíván také při zkoumání neutrin a při hledání temné hmoty. Ve zdravotnictví je kapalný argon využíván k ničení karcinogenních buněk. [28, 29, 30, 31]

1.7 Neon

Dalším vzácným plynem s teplotou pod hranicí 123 K je Neon. Je druhým nejlehčím vzácným plynem a má nejužší teplotní interval pro kapalnou fázi. Je čirý, bezbarvý, kondenzuje při teplotě 27,1 K a tuhne při teplotě 24,6 K. Neon má až čtyřicetkrát vyšší chladicí kapacitu než kapalně helium a třikrát vyšší chladicí kapacitu vodíku. Z toho plyne využití kapalného neonu jako chladiva. Jeho nevýhodou je jeho vysoká cena, ačkoliv k chlazení je potřeba o mnoho menší množství oproti jiným chladivům. Dále se také používá v neonových reklamách, jak napovídá označení. [4, 16, 68]

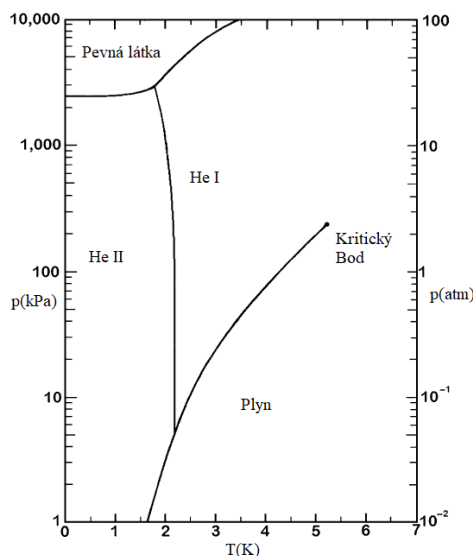
1.8 Hélium

Momentálně nejdůležitějším prvkem a také plynem s nejnižší teplotou kondenzace je helium. Ačkoliv je druhým nejčastěji zastoupeným prvkem ve vesmíru, na Zemi je velmi

vzácný. Veškeré hélium v atmosféře kvůli své nízké hustotě stoupá vzhůru a opouští naši atmosféru. Hélium je vedlejším produktem těžby zemního plynu. Hélium bylo poprvé objeveno v roce 1868 a jeho existence byla potvrzena v roce 1895. První zkapalnění hélia se povedlo roku 1908 v laboratoři v Nizozemsku. Z této laboratoře v Leidenu se poprvé dostala tako kapalina až v roce 1923. [21, 33]

Kapalné hélium je bezbarvé, inertní, bez zápachu a nehořlavé. Vzhledem k tomu, že patří mezi vzácné plyny, tak se neúčastní chemických reakcí. Za atmosférického tlaku neexistuje teplota tuhnutí a sám prvek nemá trojný bod. Vzhledem k velice slabým meziatomárním vazbám se hélium, při teplotách vyšších, než je bod varu, chová velice blízko ideálnímu plynu. Hélium se vyskytuje v přírodě ve formě dvou izotopů, helium-4 a helium-3. První z nich je označován za boson, jelikož má celočíselný spin, je méně vzácný. Teplota varu hélia při atmosférickém tlaku je 4,2K a jak již bylo řečeno, za tohoto tlaku neexistuje teplota tuhnutí. Abychom získali pevné hélium, museli bychom dosáhnout tlaku přes 2,5 MPa. Pro vzácnější hélium-3, které patří mezi fermiony se spinem $\frac{1}{2}$, je teplota varu nižší o 1 Kelvin. Hlavním rozdílem mezi těmito izotopy jsou jejich vlastnosti v kapalném stavu. [21, 32, 33]

Pro hélium-4 je totiž důležitou teplotou 2,17 K, neboli bod lambda. Při chlazení přes tuto teplotu se kapalné hélium-I mění na hélium-II a stává se takzvanou supratekutinou. Tato vlastnost kapaliny, kdy viskozita klesá téměř na nulu, byla poprvé objevena v roce 1937. Supratekutina má velice vysokou tepelnou vodivost a díky nízké viskozitě dokáže protékat i velice malými otvory. Helium II se chová velice neobvykle. Je předpokládáno, že se jedná o směs dvou kapalin, jedné supratekuté a druhé bez výrazných odlišností od tekutého hélia z teplot vyšších než lambda. Díky supratekutosti Helia-II lze pozorovat několik velice zajímavých jevů. Díky své nulové viskozitě dokáže protéct jakoukoliv dírou, dokonce i velmi jemným pískem, čehož můžeme využít pro separaci Helia-I a II. Dokonce ani gravitace ji nedokáže zastavit, ačkoliv se stále jedná o kapalinu. Jedná se o takzvaný „Onnesův efekt“, kdy kapilární síly jsou větší než gravitační, a tak se může například stát, že pokud zvedneme zkumavku plnou hélia-II z nádoby která je touto kapalinou také naplněna, tak začne šplhat ze



Obrázek 3 - He4 diagram [33]

zkumavky ven do nádoby, ačkoliv je okraj zkumavky výše než hladina v nádobě. Toto velice ztěžuje skladování hélia-II, jelikož se dokáže vypařit i sebemenším otvorem. [33]

Helium-3, na rozdíl od předchozího izotopu, má kritický bod, avšak nemá trojný bod. Pevného stavu se může dosáhnout při vyšším tlaku než u hélia-4. Jeho přechod na suprakapalinu je o dost těžší, jelikož teplota lambda je v řádech mK. Je nutno podotknout, že většinou se

setkáváme se směsí těchto dvou izotopů, tudíž teploty varu a teplota lambda, budou vždy rozdílné. Oba izotopy se od sebe oddělují při teplotách pod 1 K, kvůli rozdílu izotropické hmotnosti, v takzvaném trojkritickém bodě. [21, 33]

Hélium se využívá velice často jako pracovní plyn v kryochladičích. Chladí se jím například supravodivé magnety v přístroji pro nejen magnetickou rezonanci, ostatní plyny, které chceme kondenzovat, urychlovače částic nebo mikročipy. Dále se detekují otvory v konstrukci díky tomuto plynu a také se využívá pro čištění palivových nádrží raket, vzhledem k velice nízké potřebné teplotě. Pro vesmírné mise se hélium využívá i pro chlazení ve stavu beztlaku, díky svým schopnostem v supratekutém stavu, kdy vytvoří rovnoměrnou vrstvu po celém povrchu nádoby. Avšak hélia není velké množství a jeho cena rychle stoupá. Jelikož tento plyn, když je vypuštěn do atmosféry, opouští naši atmosféru. Předpokládá se, že jeho zásoby by měly dojít během pár desítek let, pokud se nenajde další zdroj. [6, 21, 32, 33]

2 Efekt kryogenních teplot na materiály

Kryogenní teplota působí nejen na tekutiny, které se snažíme zkapalnit a chladit, ale i na materiál nádob a chladicích zařízení. Obecně se snižující se teplotou se snižuje energie atomů. Vibrace částic je menší, excitace elektronů se vyskytuje méně, materiály se přibližují více modelům ideálního materiálu. Napětí potřebné k pohybu dislokací a tvorbě plastických deformací se zvyšuje. Obecně platí, že se snižující se teplotou se zvyšuje mez kluzu, mez pevnosti a mez únavové pevnosti. Tvrdost materiálu se také zvyšuje, vzhledem k tomu, že materiál nemá potřebnou vnitřní energii k překonání energie vazeb, aby se mohl deformovat a přizpůsobovat zatížení. Toto se také dá určit ze skutečnosti, že se zvyšuje Youngův modul. Z toho plyne, že se musí snížit jiné deformační vlastnosti materiálu, jako je tažnost. Nárazová práce se také snižuje, avšak ne u všech materiálů. Výjimkou je nerezová ocel, která bude ještě zmiňována, vzhledem k jejímu velkému využití. Podíl křehkého lomu se zvyšuje s nižší teplotou, znovu kvůli nemožnosti materiálu se více plasticky deformovat. [1, 6, 21]

Kovy se s teplotou zmenšují a ztrácí kujnost. Míra poklesu vlastností závisí na typu mřížky a počtu skluzových rovin. Nejen jejich počtem se řídí tažnost a velikost nárazové práce. Nejvyšší počet má mřížka kubická plošně centrovaná, ve zkratce FCC. Kovy s FCC mřížkou zůstávají tedy houževnaté i při nízkých teplotách, zatímco kovy BCC mřížkou se stávají křehkými a snadno se přelomí, tudíž se v tomto teplotním intervalu stávají nepoužitelné. V těchto teplotních hranicích se využívají kovy s FCC a některé s HCP mřížkou. Youngův modul se u kovů při chlazení na teplotu kapalného hélia mění jen o 5 až 10 procent. Například pro nerezovou ocel, která má pro tyto teploty zdaleka nejlepší vlastnosti, se Youngův modul změní z 190 na 200 $\frac{GN}{m^2}$ při chlazení z pokojové teploty na teplotu kondenzace hélia 4,2 K. [1, 21, 74]

Plasty se skládají z polymerů tvořící zkroucené řetězce, které jsou mezi sebou propojeny slabými van der Waalovými silami. Při elastické deformaci se tyto řetězce narovnávají a navzájem oddalují. Při nízkých teplotách jsou mezimolekulární síly o mnoho silnější než energie atomů. Silnější van der Waalovy síly přitáhnou jednotlivé polymerní řetězce blíže k sobě, čímž zmenší objem materiálu výrazněji než u kovů. Zatímco u kovů je zmenšení objemu z pokojové teploty na teplotu zkapalnění hélia okolo 1 %, u plastů a gumy se zmenšení pohybuje až k hodnotě 30 %. Toto vede ke zvyšování meze pevnosti, avšak při těchto teplotách se napětí neprojevuje ve větším množství. Kvůli nižší vnitřní energii je deformace složitější a plasty i gumy se stávají křehkými. Nejpoužívanějším plastem je teflon, který jako jediný se může plasticky deformovat při teplotě 4 K. Teflon se používá v místech, kde je potřeba izolovat elektrické prvky. [1, 21, 74]

Zmenšení objemu částí při chlazení je problémem pro spojované systémy, obzvláště pro lepené spoje, jelikož lepidla snižují objem o mnoho více, což může způsobit napětí v konstrukci. Řešením tohoto problému je obohacení lepidla o materiál s velmi malou objemovou změnou při chlazení. [1, 21]

Měrná tepelná kapacita materiálu, určující, kolik tepla je zapotřebí k ohřátí 1 molu materiálu o 1 stupeň Kelvina, se s teplotou také snižuje, což značně ulehčuje chlazení. V podstatě měrná tepelná kapacita materiálu klesá k nule s teplotou klesající k absolutní nule. Její hodnota při určité teplotě závisí na atomové struktuře a skupenství. Tato kapacita se také může brát jako energie, kterou může dané množství materiálu uchovat. U plynů se tato energie projevuje pohybem, rotací a vibrací molekul. U kapalin se jedná o kinetickou energii vibrací a potenciální energii atomů a pro pevné látky se jedná pouze o kinetickou energii vibrací elektronů a u vodivých materiálů se k ní přidá i kinetická energie translace volných elektronů. [1, 6, 21, 37]

Měrná tepelná kapacita se u tekutin dělí na kapacitu za konstantní teploty, a tlaku. Pro pevné látky jsou obě tyto kapacity nesmírně podobné, tudíž se jejich rozdíl zanedbává

a nerozlišuje se. Pro normální teploty je tato veličina slabou funkcí teploty, avšak v oblasti kryogenních teplot se výrazně liší. Tuto oblast popisuje nejlépe Debyeův model, který popisuje vibrace částic jako vlny, takzvaných fononů, elastického kontinua. Fonon je kvazičásticí, která šíří vibrace v krystalové mřížce. Název fonon byl poprvé zmíněn v roce 1932 Igorem Tammem. Jedná se o kvantový popis vibračního pohybu při určité frekvenci. Einsteinův model, který předcházela výše zmíněnému modelu, popisoval jednotlivý nezávislý oscilátor k popisu energie vibrace atomů v pevné látce. Tento model se lišil od experimentálních hodnot. Toto upravit právě Debyeův model, který částice popisuje nesamostatně a s vysokou přesností dokáže předpovědět příspěvek měrné tepelné kapacity fonony. [1, 37]

Důležitou vlastností pro materiál chladicího zařízení a skladovacích nádob je tepelná vodivost. Tato vlastnost udává, kolik tepla je přesunuto z teplejšího tělesa na studenější při snaze vyrovnat teploty systému. Vedení tepla z chladicího systému do okolí způsobuje tepelné ztráty, které jsou nežádoucí, tudíž je vyžadováno využít materiál s nízkou teplotní vodivostí k minimalizování těchto ztrát. Pro pevné látky při nízkých teplotách platí, že teplo přenáší fonony. Jejich množství je, dle Debye modelu, úměrné třetí mocnině teploty. Energie fononů, které se pohybují rychlostí zvuku v materiálu, nezávisí na teplotě. U vodivých pevných látek se předává teplo z větší části i za pomoci kinetické energie volných elektronů. Pro dielektrikum platí, že tepelná vodivost je funkcí velikosti krystalu. Při snižování teploty do kryogenní oblasti, ovlivňují přenos energie interference způsobené fonony a vadami struktury. Množství těchto vad je nezávislé na teplotě. [1, 6, 21]

V každém kovu se vyskytují volné elektrony, které se volně pohybují skrze krystaly. Lze to také vnímat jako mřížka kationtů okolo něhož se pohybuje mrak elektronů. Tyto elektrony se pohybují na místo s nižším elektrickým potenciálem, stejně jako při vedení tepla. Elektrony jsou zrychlovány elektrickým polem a síločarami, které vytvoří. Ve většině kovů vnitřní odpor s klesající teplotou neklesá k nule, ale blíží se určité limitní hodnotě. Několik materiálů, označovaných za supravodiče, které při poklesu teploty pod kritickou teplotu, mají nulový odpor. [1, 21]

Supravodivost byla poprvé objevena v roce 1911 u rtuti a nyní se ví o 40 kovech a slitinách s touto vlastností. Podle teorie BCS z roku 1957 se při dosažení kritické teploty elektrony s opačným spinem dokážou párovat v nejnižších hladinách vzhledem k nízké vnitřní energii. Vytvoří takzvané Cooperovy páry. Díky tomuto stavu se pohybují bez odporu. Zároveň vypuzují magnetické pole. Supravodiče jsou dokonale diamagnetické. Pokud je vodič umístěn do slabého elektrického pole a ochlazen pod kritickou teplotu, tak magnetický tok je odstíněn z vnitřku materiálu. Toto je známo jako Meissnerův efekt. Pokud použijeme silnější magnetické pole, pak tento efekt jen zeslabí tok uvnitř. Jedna z teorií uvádí, že v povrchové vrstvě se vytváří magnetické pole, které vyruší účinky vnějšího pole, což naznačuje, že hustota povrchového elektrického proudu jde k nekonečnu. To, avšak platí jen pokud vnější magnetické pole nedokáže, byť jen v malém množství, proniknout skrz. Dle chování v těchto podmínkách dělíme supravodiče na typ 1 a 2. Pro typ 1 je proniknutí magnetického toku do materiálu a potlačení nulového odporu nespojitě. Typ 2 umožňuje proniknutí pole do materiálu i při nižší hustotě toku, avšak nenarušuje se při tom nulový odpor. [1, 6, 21, 36]

3 Proces chlazení, zkapalňování a separace

Zákony termodynamiky říkají, že není možné předávat teplo z chladnějšího tělesa teplejšímu. Také říkají, že není možné dosáhnout absolutní nuly konečným počtem procesů. Proto při snaze ochladit médium můžeme použít chladnější materiál, což ve výsledku vytvoří dvě látky o vyšší teplotě, než je teplota původní látky o nižší teplotě. V případě zahřívání stačí dodat médiu energii, čímž se navýší energie částic, zvýšení vibrací a tím zvýšení teploty. U chlazení není toto možné, nelze odebírat energii bez konání práce. Toto dělá tuto technologii o mnoho složitější, než zahřívání a je to jedním z důvodů proč se chlazení a zkapalňování při nízkých teplotách začalo vyvíjet až v 19. století. Chlazení a zkapalňování plynů byl počátečním krokem ve výzkumu techniky nízkých teplot. Chlazení i zkapalňování podléhá stejným termodynamickým procesům, ale design jejich zařízení se liší. Ve zkapalňovači se plyn chladí až do bodu, kdy se část plynu zkapalní. Chladič pracuje v uzavřeném cyklu, udržuje a produkuje nízkou teplotu. To znamená, že médium neopouští systém a všechen prochází všemi částmi systému. Chladič může vytvářet chladicí kapalinu, která se využívá v dalších kryogenních cyklech. Chladič přijímá teplo látky, která je cílem chlazení, což vede k vypařování a nyní plyn se znovu vrací do chladiče, čímž se uzavírá cyklus. [17]

3.1 Chladič

Základními principy fungování chladiče, který používá plyn jako pracovní látku, je vynaložení práce ke kompresi plynu. Tato komprese probíhá beze změny teploty před a po stlačení, jelikož je přebytečné teplo zvyšující teplotu plynu odebíráno výměníkem tepla. Odtud plyn se zvýšeným tlakem putuje do další části systému. Tento plyn, tepelně izolovaný, expanduje na původní tlak, čímž se ochladí na nižší teplotu. Chladný plyn se přivede k objektu, který chceme ochladit. Absorbuje přebytečné teplo objektu a znovu se otepluje. Plyn se oteplí až na původní teplotu a cyklus se opakuje. Tyto jednotlivé jevy jsou typické pro všechny chladicí cykly, ne vždy v tomto pořadí nebo jen jednou během cyklu. Všechny chladicí systémy mají společné to, že chladicí médium absorbuje teplo při nízké teplotě a odevzdává teplo při vysoké teplotě. Dále mají část, při které se vykonává práce ke kompresi a přesunu pracovní látky. Tato práce může být výsledkem jakékoliv síly, od mechanické až po sílu magnetického pole. Další částí je expanze, která může v ideálním případě být buď izoentropická skrze motor nebo izoentalpická přes expanzní ventil. Existuje spousta kombinací komprese, přenosu tepla, expanze a chlazení, což postupem času vzešlo ve velký počet chladicích cyklů. Princip těchto cyklů je velmi podobný, avšak rozdílný v designu a efektivitě. Americký vědec Graham Walker rozdělil všechny tyto cykly dle typu tepelného výměníku, který je použit na rekuperační, také označován za DC typ, a regenerační neboli AC typ. [17, 35]

3.1.1 Tepelný výměník

Rekuperační typ je zařízení, ve kterém jsou dva proudy teplé a chladné tekutiny, odděleny pevnou stěnou, skrze kterou probíhá přenos tepla vedením. Kapaliny tečou kontinuálně a dle typu buď paralelně, mimoběžně, nebo v opačném směru. Minimální efektivita tohoto výměníku je přenos 95 % možného tepla. AC typ neboli regenerační výměník pracuje na principu akumulace energie ve výměníku a jeho uvolnění přes velice jemně pórovitou strukturu, která se zahřeje od teplejší tekutiny a toto teplo předá chladicí látce. Obě látky se střídavě vyměňují. Tento regenerátor má svůj teplotní limit, jelikož pod určitou teplotou krystalické materiály mají tepelnou kapacitu blízkou nule. Efektivita tohoto výměníku musí překračovat 99 %. Všechny cykly využívající tento typ přenosu tepla mají i při nízkých teplotách pohyblivé části, zcela nezávisle na pracovní látce a teplota systému neustále kolísá vzhledem ke střídání médií ve výměníku. Pracují také při nižších tlacích než u rekuperačních, tudíž jsou menší a lehčí. DC typy jsou velice závislé na pracovní látce, produkují konstantní množství chlazení, nemusí obsahovat pohyblivé části při nízkých teplotách, avšak musí být předchlazený plyn pod Joule-

Thompsonovu inverzní teplotu pro chlazení při izoentaplické expanzi. Mezi AC typy patří například trubkové a Stirlingovy systémy. Joule-Thompsonův systém a turbo-Braytonův systém jsou některé z DC výměníků. [17, 35]

3.2 Zkapalňovač

Zkapalňovač má za úkol produkovat kapalinu, která se z cyklu odebírá. Jedná se tedy o otevřený systém, do kterého se tedy musí plyn, který chceme zkapalnit, dodávat. Na rozdíl od chladiče tedy systém nemá konstantní průtok ve všech místech. Plyny se zkapalňují chlazením tekutiny pod kritickou teplotu a expanzí pod kritický tlak. Stejně jako v předchozím případě se plyn, který chceme zkapalnit, přivede do kompresoru, kde se stlačí a přebytečné teplo odvede, aby se teplota nezměnila. Dále se stlačený plyn skrze tepelný výměník přivede do místa, kde expanduje. Při expanzi se tekutina dostane do pásma, kde dochází k částečnému zkapalnění. Toto rozdělí proud do dvou směrů. Kapalina se odebírá z cyklu a ukládá se jako konečný produkt. Chladný plyn se vede zpět do výměníku tepla, kde se ohřívá, jelikož předává teplo plynu, který se dostává z kompresoru. Tento plyn, nyní ohřátý zpět na počáteční teplotu se vrací na začátek cyklu. Skutečnost, že tok chladného plynu je menší, než průtok teplejšího plynu skrze výměník se nazývá nevyvážený stav toku. Výměníky pro tento účel jsou většinou rekuperační. [1, 17]

3.3 Expanze

Expanze může být buď skrze ventily pro škrcení plynu, kde probíhá izoentaplická expanze, nebo v expanzním stroji, kde proběhne izoentropická expanze. Druhá v pořadí je teoreticky efektivnější, avšak nynější stroje nedokážou zkapalnit najednou větší množství, vzhledem k erozi. Tato expanze je vratným procesem narozdíl od izoentaplického rozpínání. Proto se může zdát, že expanzní stroje jsou preferovány. Avšak za určitých podmínek dosahuje Joule-Thompsonova, jinými slovy izoentaplická, expanze vyšší účinnosti. [17]

3.3.1 Izoentropická expanze

Tato expanze je speciálním případem adiabatického děje, při kterém zůstává konstantní entropie a ideální děj je vratný. Teplota tekutiny a její vnitřní energie je popisem pohybu a interakcí jednotlivých částic, atomů a molekul daného média. Pokud necháme plyn rozpínat, sníží se teplota, avšak spousta energie plynu zůstane. Pokud donutíme plyn expandovat na úkor vlastní energie neboli donutíme plyn, aby ke své expanzi vyvinul práci, připravíme plyn o větší množství energie. Tím se více sníží teplota. Toto snížení teploty nezávisí na počátečních podmínkách a nemá žádné hranice, kdy by expanze neměla požadovaný efekt. Příkladem je parní motor, kde pára hnaná do válce a koná práci posouváním pístu. Při chlazení je komprese doprovázena přenosem tepla s prostředím, což způsobí, že teplota plynu se ve výsledku při stlačení nezmění. Poté přichází na řadu tato expanze, která ochladí plyn. Pro jednoatomový ideální plyn je při zdvojnásobení objemu pokles teploty až 40 %. Tento proces se děje v expanzním stroji, kdy plyn, který se snaží expandovat musí posunout píst, který odporuje tomuto pohybu. To způsobí disipaci energie z plynu a jeho ochlazení. Také je možné tento proces provést za pomoci expanze v turbíně, jejíž pohyb se brzdí a plyn tedy musí konat práci. Tento komponent se označuje jako turboexpandér. Izoentropická expanze je velice užitečná při vyšších teplotách, jeho efektivita klesá s teplotou. Například ochladit hélium na teplotu kondenzace 4.2 K je velice obtížné, avšak při použití již ochlazeného hélia v plynném skupenství jako chladivo, lze dosáhnout teploty 10 K. Další nevýhodou je přítomnost pohyblivých částí, což přináší výzvu najít správné mazání, které funguje i při kryogenních teplotách, jelikož většina používaných maziv při těchto teplotách zamrzá. Izoentropická expanze se využívá hlavně v prvních stádiích chlazení. Výhodou je, že tato metoda je stejně

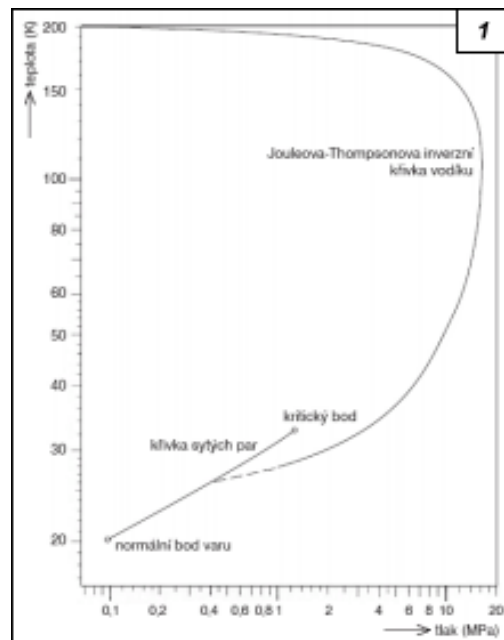
účinná, jak pro reálné, tak i ideální plyny, kterému se blíží například hélium. Nelze však dosáhnout absolutní nuly. [1, 2, 17]

3.3.2 Izoentalpická expanze

Podstatou izoentalpické, nebo také Joule-Thompsonovy expanze, je snaha, aby plyn vykonával práci proti svým vlastním vnitřním silám. Tato práce zajišťuje rozpínání tekutiny i přes přitažlivé síly molekul. Plyn je rozpínán skrze malou trysku nebo jemně porézní přepážku, tepelně izolovanou od okolí. Škrčení plynu, jak se tento děj také označuje, způsobuje velké snížení tlaku. Při tomto procesu se, už podle názvu, nemění celková entalpie. Také se nekoná práce a většinou se jedná o adiabatický proces. Toho může být dosaženo jednoduše přidáním překážky do cesty proudění. Pokud se sníží tlak, musí se zvýšit objem a jelikož průtok je konstantní, tak se toto projeví zvýšením rychlosti plynu. [1, 34, 38]

Tento jev byl poprvé objeven Jamesem Prescottem Joulem a Williamem Thompsonem. Ti při svém pokusu vytvořili prostředí, kdy byl podobnou přepážkou s velmi malou tepelnou vodivostí oddělen plyn, čímž se vytvořil odlišný tlak na obou stranách přepážky. Tyto tlaky byly udrženy na konstantní hodnotě za pomoci pístů. [1, 34, 38]

Pro reálný plyn platí, že se ochlazuje při tomto procesu, pokud je splněno, že počáteční teplota se nachází pod inverzní teplotou látky. Pokud necháme plyn o vyšší teplotě, než je inverzní izoentalpicky expandovat, bude to mít za následek zvýšení teploty. Tuto míru změny teploty popisuje Joule-Thompsonův koeficient, který je definován jako poměr změny teploty ke změně tlaku za konstantní entalpie. Pokud je tento koeficient kladný, plyn se po expanzi ochladí. Při záporném koeficientu se ohřeje a pokud je nula, pak teplotu nemění. Například dusík má nejvyšší inverzní teplotu při 623 K, tudíž tato technika může být použita již od pokojové teploty. Na druhou stranu hélium, neon a vodík nelze ochlazovat touto expanzí při pokojové teplotě. Ideální plyn by nezaznamenal změnu teploty při jakékoliv teplotě. [1, 2, 34, 38]



Obrázek 4 - Inverzní křivka vodíku [78]

Většinou ochlazení média není dostatečné k přímému zkapalnění z pokojové teploty, tudíž pokud používáme pouze tuto metodu pro chlazení se ochlazený plyn musí používat k absorpci tepla plynu, který putuje do ventilu ke snížení počáteční teploty expanze. Postupem času se nakonec touto metodou dostaneme na teplotu, kdy se začne tvořit kapalina. Toto předchlazení je dosaženo protiproudými tepelnými výměníky. Obecně platí, že čím je tekutina

odlišnější od reálného plynu, tím lepších výsledků, vzhledem ke změně teploty, dosahuje při izoentropické expanzi. Nejvíce nedokonalou tekutinou je kapalina. Proto je J-T expanze často použita až když je dosaženo teploty kondenzace. V těchto případech se plyn musí chladit pracovní látkou s nižší teplotou. Dále mezi velice nedokonalé plyny patří vysoce polární tekutiny jako je například amoniak, oxid siřičitý nebo fluorokarbony. [1]

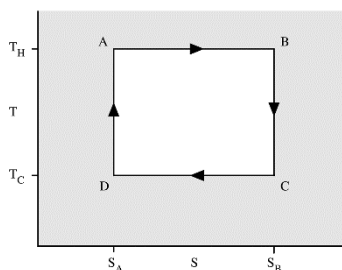
Pokud se izoentropická expanze využívá pro zkapalnění, nebo obecně pro chlazení pod kritickým bodem, je J-T expanze téměř termodynamicky nerozeznatelná od izoentropické. J-T expanze dokáže vyrovnat účinnost expanzních motorů, jelikož ty mají problémy fungovat ve dvoufázovém prostředí a dosahují jen zhruba 85% možné izoentropické expanze. Nelze tedy říct, že by jeden z těchto dvou způsobů ochlazení plynu byl výhodnější. [2, 17]

3.4 Chladicí systémy

Chladicí cykly potřebujeme všude tam, kde nelze použít k chlazení zkapalněný plyn, nebo když chceme právě tyto látky vyrobit. Použití kryogenu je nejjednodušší metodou. Nejpoužívanější je dusík, s teplotou varu 77 K při atmosférickém tlaku, a hélium, s teplotou varu 4,2 K při stejném tlaku. Kapalný vodík se může také použít, avšak je velmi nebezpečný. Pro krátký čas chlazení, tyto tekutiny mohou být uskladněny pouze v Dewarových nádobách. Obzvláště při využívání hélia je potřeba, aby byly minimalizovány ztráty vzhledem nízké teplotě varu a vysoké ceně.

3.4.1 Ideální Carnotův cyklus

Carnotův cyklus je teoreticky nejúčinnější cyklus pro chlazení. Skládá se z komprese, odvodu tepla za konstantní teploty, izotermické expanze a absorpce tepla za konstantní teploty. Na T-S diagramu tedy představuje obdélník viz obrázek 5. Jelikož nelze dosáhnout vyšší účinnosti cyklu, bere se ideální Carnotův cyklus jako dokonalý a veškeré výpočty účinností jednotlivých cyklů se počítají jako procentuální účinnost vzhledem k tomuto cyklu, značeno COP z anglického „coefficient of performance“. Samotná efektivita Carnotova cyklu je závislá pouze na rozsahu teplot chlazení, nikoliv na médiu, či jiných vlastnostech systému. V reálném cyklu nedokážeme vytvořit dokonale vratné procesy vzhledem k třecímu teplu, změnám tlaku a gradientu teplot při přenosu tepla. [17, 71]

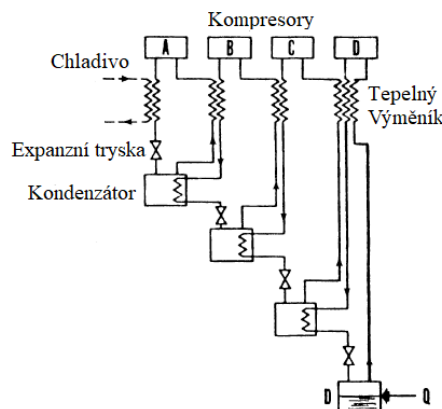


Obrázek 5 - T-S diagram Carnotova cyklu [79]

3.4.2 Kaskádová komprese

Tento systém patří mezi vícestupňové cykly, což znamená že se nejedná jen o jeden cyklus. Tyto vícestupňové cykly se využívají všude tam, kde není ekonomicky výhodné použít jednostupňový systém. Dělí se na vícestupňové systémy a kaskádové systémy. Vícestupňové mají více kompresorů v jednom cyklu, kdy s každým kompresorem se snižuje konečná teplota plynu. Kaskádové systémy se často využívají pro zkapalnění zemního plynu. Jedná se o několik cyklů v sérii, které se navzájem tepelně ovlivňují v tepelných výměnících, jak je vidět například v obrázku číslo 6. Hlavní výhodou je, že v každém cyklu může být jiné médium, takže lze vybrat ideální látka pro danou teplotu. Zatímco jednostupňový systém stejného designu dokáže ochladit látku jen na 240 K, tentýž dvoustupňový už dokáže dosáhnout teploty 188 K. Dvoustupňové systémy jsou schopny dosáhnout i kryogenních teplot. Přímou pro zkapalnění

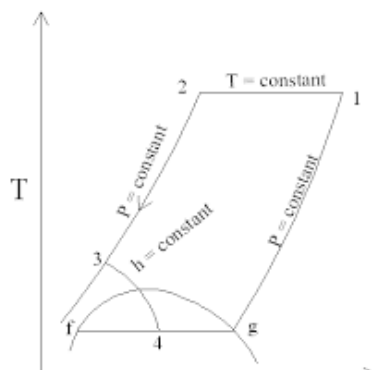
zemního plynu se využívá třístupňový kaskádový systém, kde jako chladiva v těchto stupních se využívá propan, etan, a metan. Každý z těchto cyklů ochlazuje jak následující systém, tak i tekutinu, kterou chceme ve výsledku ochladit. Každý z těchto stupňů má totožný design, kdy nejdříve dojde ke kompresi. K tomu, aby byla tato komprese izotermická, odevzdá médium přebytečné teplo předchozímu cyklu. Poté dojde k expanzi a tím k ochlazení. Chladný plyn nejdříve ochladí produkt a poté i chladivo následujícího cyklu. Poté se vrací zpět do kompresoru. Je důležité udržet správný poměr chladiv ve všech cyklech, aby nebyl narušena rovnováha. Proto jakýkoliv únik je problémem, který může být velice drahý. [17, 73]



Obrázek 6 - Čtyřstupňový kaskádový cyklus pro zkapanění plynu [17]

3.4.3 Linde-Hampsonův cyklus

Tento cyklus byl druhým v pořadí po kaskádovém systému, se kterým se podařilo zkapalnit plyn. Přístroj, který pracoval na principu izoentaltické expanze, byl patentován v roce 1895 dvěma vědci v rozmezí dvou týdnů nezávisle na sobě. Prvním z nich byl Hampton. Ačkoliv Hampton nebyl znám tím, že by byl znalý v tomto oboru, jeho stroj dokázal produkovat kapalný vzduch již po dvaceti minutách, oproti Lindeho stroji, který potřeboval tři dny a poté produkoval tři litry za hodinu. Plyn je v tomto cyklu je stlačen, veden do protiproudého regenerátoru a poté je škrcením expandován izoentalticky. Část plynu se zkapalní a zbytek jde zpět do tepelného výměníku jako chladicí plyn a zpět na začátek cyklu. Obrázek 7 představuje tento cyklus na T-S diagramu. Výtěžek kapaliny v tomto cyklu se zvyšuje s nižší teplotou před expanzí a větší kompresí. Ideálně by plyn měl vycházet z kompresoru ve stavu kdy leží na inverzní křivce v T-s diagramu. Efektivita výměníku ke zkapalnění plynu musí být vyšší než 85 %. [73, 74, 45]



Obrázek 7 - T-S diagram ideálního Linde-Hampsonova cyklu [55]

3.4.4 Claudův cyklus

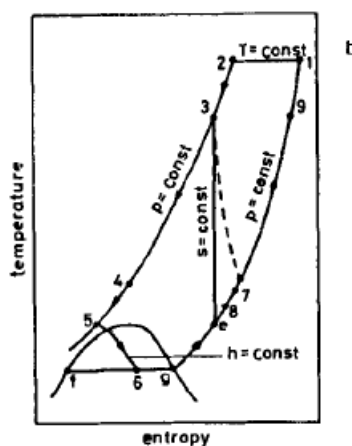
Plyn je stlačen v kompresoru a ochlazen sérií 3 protiproudých rekuperačních tepelných výměníků. Za prvním výměníkem se zhruba 70 % nechá expandovat izoentropicky a tento ochlazený plyn se přidá do 2. výměníku jako chladicí plyn spolu s plynem, který nebyl

zkapalněn. Zbylý plyn, který nebyl expandován pokračuje skrze zbylé 2 výměníky a je izoentalpicky expandován. Část plynu se zkapalní a zbytek pokračuje jako chladicí plyn do výměníků a zpět na začátek cyklu. Obrázek 8 ukazuje tvar Claudova cyklu na T-S diagramu. Výhodou tohoto cyklu je relativně nízký tlak, vyšší účinnost vzhledem k použití izoentropické expanzi. Pro zkapalnění vzduchu se využívá modifikace Claudova cyklu, a to buď Kapitův nebo Haylandův. [61, 71, 74]

Kapitův má jako jeden výměník rotační regenerátor, ve kterém se mimo jiné vzduch zmrazí a poté odpaří nežádoucí látky. Třetí výměník je vypuštěn z designu. Expandér je v tomto případě turbo-expandér. Tento cyklus je nízkotlakový. [71, 74]

Haylandův cyklus je vysokotlakový cyklus. První výměník je odstraněn, což umožňuje jednodušší konstrukci expandéru. [61, 74]

Pro zkapalnění hélia se využívá Collinsův cyklus. Dle tlaku se skládá ze dvou až šesti výměníků, dvou turbo-expandérů a jedné trysky, ve které probíhá izoentalpická expanze. Teplota na konci posledního výměníku a před izoentalpickou expanzí musí být nižší než 7,5 K pro kondenzaci hélia. Do prvního expandéru putuje zhruba 30 % plynu, kde se ochladí ze 60 K na 30 K a okolo 55 % je ochlazen v druhém expandéru z 15 K na 9 K. Zbytek plynu jde do J-T ventilu. Tento cyklus pracuje při tlaku 1,52 MPa a lze zvýšit produktivitu předchlazením kapalným dusíkem. [71, 74]

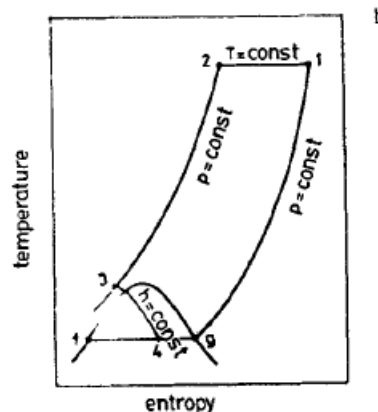


Obrázek 8 - T-S diagram Claudova cyklu [71]

3.4.5 Joule-Thompsonův cyklus

Plyn je stlačen a ochlazen v rekuperačním tepelném výměníku a izoentalpicky expandován v Joule-Thompsonově ventilu. Během expanze se část plynu zkapalní a zbytek putuje zpět jako chladivo do téhož tepelného výměníku a poté zpět na začátek cyklu. Většinu plynů je možno použít pro tento cyklus, kromě hélia, vodíku a neonu, které mají inverzní teploty příliš nízké a musí se předchladit. Tento systém je velmi jednoduchý, bez pohyblivých částí, které by bylo potřeba mazat při velmi nízkých teplotách. Je výhodnější použít tento cyklus při nižších teplotách, jelikož izoentalpická expanze je účinnější. I přes nízkou inverzní teplotu je J-T expanze kritická pro zkapalnění hélia. Tok tekutiny je stálý v tomto systému a nejsou žádné

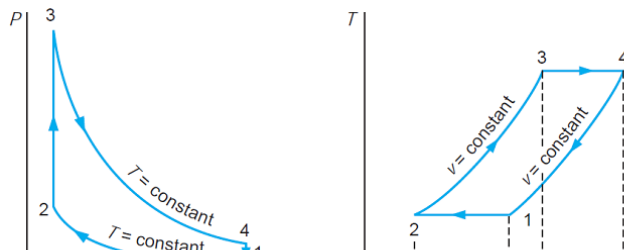
vibrace. Systém pracuje při vysokém tlaku a je velmi náchylný na ucpání nečistotami. Tento cyklus má velice nízkou účinnost [71]



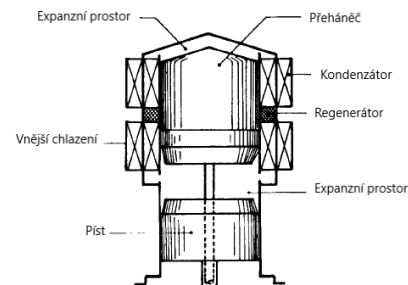
Obrázek 9 - T-S diagram Joule-Thomsonova cyklu [71]

3.4.6 Stirlingův cyklus

Chladiče se Stirlingovým cyklem jsou jedny z nejvyužívanějších pro letecké systémy. Jejich hlavní výhodou je malá velikost a vysoká termodynamická účinnost. Cyklus se skládá v podstatě z pístu a přeháněče, který se pohybuje ve válci, čímž vytváří dva prostory. Kompresní objem a expanzní jsou propojeny velice účinným regenerátorem. Cyklus začíná kompresí s odvodem tepla, které bylo vyprodukované, přeháněč se začíná pohybovat dolů, a plyn je ochlazován v regenerátoru za konstantního objemu. Přeháněč se stále pohybuje dolů a píst také. Plyn expanduje a koná práci. Píst je nyní v klidu, přeháněč se pohybuje nahoru a chladný plyn prochází regenerátorem a ochlazuje ho pro další cyklus. Píst se začne pohybovat nahoru a cyklus se opakuje. Ideální Stirlingův cyklus má stejnou účinnost jako Carnotův, avšak v reálném Stirlingově cyklu je mnoho ztrát. Pro Philipsův typ je účinnost okolo 30 % při teplotě 80 K. I přes to je Stirlingův cyklus velice účinný. Rozdílem mezi ideálním a reálným cyklem jsou nedokonalosti jednotlivých dějů. Pro ideální cyklus je pohyb pístu nespojitý v krajních bodech, kdežto v reálném cyklu je tento pohyb periodický, podobný sinusoidě, tudíž na p-V diagramu nejsou ostré hrany a nelze rozeznat kde začíná další děj cyklu. Stroje s tímto cyklem nejsou mazány, což může působit problémy a způsobuje velké vibrace. Krom velikosti a účinnosti je také velkou výhodou vysoká spolehlivost a potřeba nulové údržby. Je také jednoduché vytvořit vícestupňový systém, vytvořením více prostorů pro expanzi, které jsou propojeny regenerátory. Díky těmto vlastnostem je Stirlingův cyklus využíván pro chlazení infračervených senzorů, vysokoteplotních supravodičů a pro zkapalňování vzduchu, dusíku a vodíku. [46, 71]



Obrázek 11 - P-V a T-S diagramy Stirlingova cyklu [77]

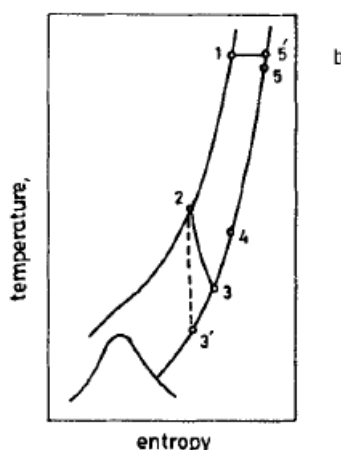


Obrázek 10 - Stirlingův chladič [71]

3.4.7 Braytonův cyklus

Tento cyklus patří do skupiny cyklů využívající protiproudý kontinuální výměník tepla, dále označován jako rekuperátor. Od Joule-Thompsonového cyklu se velice liší tím, že využívá vysokou rychlost proudu a nízký rozdíl tlaků při kompresi pro tvorbu chladu. Schematicky vypadá velice podobně jako Joule-Thompsonův cyklus (viz obr. 12) s rozdílem, že

izoentalpická expanze je vyměněna za izoentropickou využíváním turboexpandéru. Díky tomu se často označuje jako turbo-Braytonův cyklus. Plyn je v tomto cyklu stlačován, ochlazen v rekuperátoru a poté expandován. Tento plyn se použije pro ochlazení produktu, či zkapalnění, poté putuje do regenerátoru, kde se ohřeje a dostává se na začátek cyklu. Tento cyklus, na jehož principu fungoval pístový motor byl patentován G. B. Braytonem v roce 1872. Hlavními výhodami využití tohoto cyklu jsou velice malé vibrace. Turbína v expandéru je jedinou pohyblivou částí systému a vzhledem k vysokým otáčkám a vyvážení generuje jen malé vibrace. Vysoká spolehlivost systému je také zapříčiněna použitím kompresoru bez olejového mazání a tím zabránění odpařování oleje. Nevýhodou turbo-Braytonova cyklu, a důvod proč se nevyužívá často pro kryogenní aplikace, je jeho nízká účinnost. Z tohoto důvodu se převážně využívá pro velkovýrobu, kde je zapotřebí velké množství chlazení a může se využít výhody nízkých vibrací a vysoké životnosti. Velikost účinnosti tohoto cyklu závisí na třech aspektech. Na otáčkách kompresoru, který se skládá z rotoru o malém průměru. Dále závisí na tepelné efektivitě rekuperátoru, jehož účinnost musí být vyšší než 0,99, aby byl cyklus konkurenceschopný, a přesnosti lopatek turbín. Ty musí být velice malé v nízkokapacitních systémech s rychlostí 100 000 až 500 000 otáček za minutu. Tento cyklus se využívá například při chlazení Hubblova teleskopu, pro využití na ISS a pro stavbu velkých zkapalňovačů hélia. [4, 6, 35]



Obrázek 12 - T-S diagram Braytonova cyklu [71]

3.4.8 Gifford-McMahonův cyklus

Tento cyklus byl představen v roce 1959 a našel velké využití v malých chladicích systémech. Stejně jako ve Stirlingově cyklu zde najdeme přeháněč, ale tok plynu z kompresoru je ovládán dvěma ventily, jak lze vidět na obrázku 13. Cyklus se skládá ze čtyř fází. V první je přeháněč ve spodní části, takže plyn proudí do teplé části válce ze vstupního ventilu. Poté se přeháněč začne pohybovat nahoru, vstupní ventil je stále otevřen a plyn z teplé části prochází regenerátorem do studené části, která se zvětšuje. Vstupní ventil se uzavře a otevírá se pomalu výfukový ventil, aby mohlo docházet k chlazení na studeném konci. Přeháněč se pohybuje dolů a vytlačuje ochlazený plyn skrze regenerátor. Výfukový ventil se uzavírá a cyklus se opakuje. Pohyb tohoto přeháněče je způsoben, buď malým motorem, nebo rozdílem tlaků na studeném a teplém konci válce. Tento systém se velice snadno stupňuje. Stačí přidat píst s přeháněčem a regenerátorem. Tento cyklus zvládne ochladit plyn na 80 K při jednom cyklu a při dvou cyklech se teplota může dostat až na 4 K. Trojfázové G-M systémy se využívaly k produkci kapalného hélia. Výhodami tohoto cyklu je vysoká spolehlivost vzhledem k nízkým rychlostem chodu a tím nižšímu opotřebení. S tím klesají i náklady na chod. Kompresorová část musí být správně utěsněná, aby se předešlo úniku pracovního média. Díky použití regenerátoru není

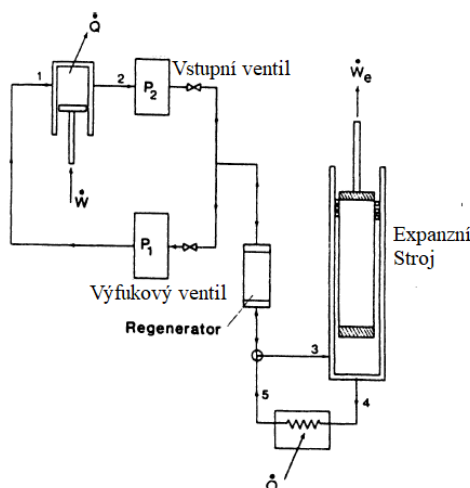
The diagram illustrates a thermodynamic cycle with a regenerator. The cycle consists of the following components and processes:

- Compressor (1-2):** The working fluid is compressed from state 1 to state 2. The pressure increases from P_1 to P_2 .
- Combustion Chamber (2-3):** The fluid enters the combustion chamber (labeled "Přeháněč") at state 2. Heat \dot{Q} is added to the fluid, causing it to expand to state 3.
- Turbine (3-4):** The fluid expands through the turbine, doing work. The pressure decreases from P_2 to P_1 . Heat \dot{Q} is rejected from the fluid at state 4.
- Regenerator (4-5):** The fluid passes through a regenerator, which is a counter-flow heat exchanger. The fluid is cooled from state 4 to state 5. The regenerator is labeled "Regenerator".
- Pump (5-1):** The fluid is pumped back to state 1. Work \dot{W} is done on the fluid.

The regenerator is a counter-flow heat exchanger. The fluid is cooled from state 4 to state 5. The regenerator is labeled "Regenerator".

Obrázek 13 - Gifford-McMahonův cyklus [17]

Solvayův chladič byl poprvé patentován v roce 1887. Tento chladič využíval regenerátoru v Braytonovém cyklu. Byl to také první systém, který využíval expanzní stroj. Tento systém nebyl schopen dosáhnout kryogenních teplot až do padesátých let dvacátého století, kdy byl patentován G-M cyklus. Solvayův cyklus se skládá z kompresoru, regenerátoru a pístu ve válci viz obr. 14. Píst je na počátku cyklu v spodní části válce, vstupní ventil je otevřený a stlačený plyn o vysokém tlaku vstupuje do systému skrze regenerátor, kde je ochlazen. Píst se zvedá a ochlazený plyn vstupuje do cylindru. Uzavře se vstupní ventil a plyn je izoentropicky expandován ve válci na původní tlak. K ochlazení dojde díky tomu, že plyn koná při expanzi práci ke zvedání pístu. Otevře se výfukový ventil a chladný plyn je vytlačován z válce, který se začíná pohybovat dolů. Tento plyn se využije jako chladivo a poté odchází skrze regenerátor, z kterého absorbuje teplo k ochlazení plynu dalšího cyklu. Tento cyklus se hodí pro malé chladiče. [17, 48, 71]



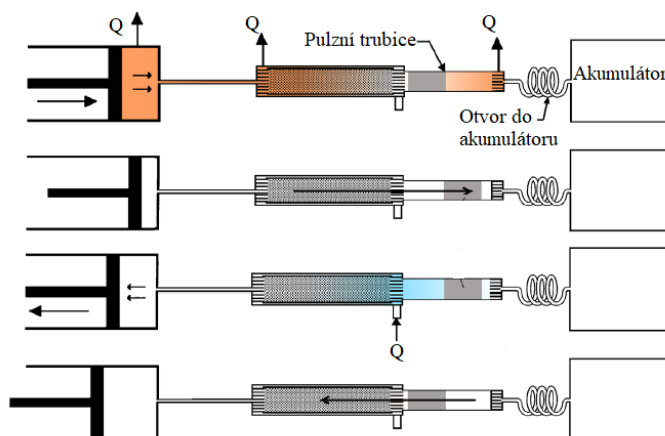
Obrázek 14 - Solvayův cyklus [17]

3.4.10 Pulzní trubice

Jelikož přeháněč je zdrojem vibrací, má omezenou životnost a působí tepelné ztráty, byla snaha tuto část odstranit. V systému s pulzní trubicí není přeháněč, nýbrž je nahrazen trubicí s výměníky tepla na koncích. Funkci přeháněče tu plní plyn, který je stlačován a rozpínán v trubicí, kdy při stlačení je přebytečné teplo odebráno výměníkem. Systémy s pulzní trubicí jsou efektivnější než G-M a Stirlingovy cykly, avšak mají nižší kapacitu, takže nedokážou kompletně nahradit klasické Stirlingovi a Gifford-McMahonovy cykly. [6, 51]

První pulzní trubice byla zkonstruována v roce 1963. Systém se skládal z pulzní trubice, pístu a dvou tepelných výměníků. Pulzní trubice je v tomto případě klasický válec, otevřený z jedné strany. Uzavřená část je nazvána teplý konec a je obklopen tepelným výměníkem, který chladí plyn při stlačení a udržuje původní teplotu. Druhý konec je označován jako studený konec, který je připojen k regenerátoru skrze druhý tepelný výměník. Píst je připojen z druhé strany k regenerátoru. V cyklu pohyb pístu nutí plyn ke vstupu do regenerátoru, kde se chladí a poté vstupuje do trubice, kde donutí plyn v teplém konci ke kompresi, čímž se zahřeje. Toto přebytečné teplo je odvedeno pryč tepelným výměníkem. Poté řetězovou reakcí plyn na teplém konci ochladí plyn v trubicí, který ochladí plyn ve studeném konci. Píst se poté vrací, vyvolává tím podtlak, tudíž plyn, který vnikl do trubice, nyní ochlazen i expanzí, se vrací skrze výměník, kde odebírá teplo produktu, a skrze regenerátor, který také chladí a připravuje pro další cyklus. Další cyklus tento plyn začíná na nižší teplotě, tudíž na konci cyklu dosáhne nižší teploty. Jako pracovní plyn se využívá hélium, vzhledem ke svým vlastnostem, které se blíží ideálnímu plynu. Pro systémy, kde se dosahuje teploty okolo 2 K, se využívá ^3He . [6, 17, 51]

V roce 1984 byla tato technologie vylepšena a na teplý konec byl přidán otvor vedoucí do akumulátoru, který je dostatečně velký, aby změna tlaku způsobená fluktuací tlaku uvnitř trubice byla zanedbatelná (viz obr.15). Toto vylepšení cyklus o moc nepozmění. Při stlačení plynu v trubicí plyn proudí do rezervoáru, dokud se nevyrovnají tlaky. Tento plyn také odevzdává teplo okolí. Při retrakci pístu se plyn odebírá z rezervoáru k udržení stálého tlaku v trubicí. V samotné trubicí můžeme médium rozdělit na tři části. První část plynu přichází a opouští trubicí na studeném konci. Druhá část se pohybuje mezi teplým koncem a rezervoárem a třetí část plynu je stále v trubicí a funguje jako přeháněč. Jednou z funkcí trubice je izolace obou konců od sebe. Musí být dostatečně velká, aby se plyn z jedné strany nikdy nedostal na druhou stranu. Turbulentní proudění kapaliny musí být minimalizováno k maximální izolaci. Celkovou funkcí pulzní trubice je přenos energie skrze trubice přes teplotní gradient bez disipace energie a tvorby entropie. Tento design byl vylepšen Radebaughem, který pozměnil pozici otvoru, čímž bylo možné chladit tekutinu na 20 K s jedním stupněm a 2 K se dvěma stupni. [6, 17, 51]



Obrázek 15 - cyklus s pulzní trubicí [35]

Existují 3 způsoby sestavení tohoto systému. Jedním je do U-trubice, kdy na levé straně je píst s regenerátorem a na pravé trubici, ze které v horní části vede otvor do rezervoáru. U koaxiální, která je nejkompaktnější, vede plyn z pístu do regenerátoru, který se nachází po okraji trubice. Plyn projde skrz a zespod vniká do trubice. Otvor do rezervoáru se nachází v horní části. Nejúčinnějším uspořádáním systému je lineární. Všechny komponenty na sebe přímo navazují, čímž se zabráňuje turbulentnímu proudění. [49]

V roce 1990 byl představen koncept sekundárního otvoru, kterým zhruba desetina plynu proudí mezi pístem a trubicí přímo. Tímto se snižují ztráty způsobené regenerátorem. Toto způsobilo navýšení účinnosti ve vyšších frekvencích. [6, 51]

Pulzní trubice se také může použít místo přeháněče jednoduše v Stirlingově a Gifford-McMahonově cyklech, čímž odeberou vibrace z cyklu a tím i hluk. Velkou výhodou je, že v oblastech s nízkou teplotou nemají tyto systémy pohyblivé části, čímž se zvýší životnost, sníží náklady a údržba. Jedná se o nejefektivnější chladiče. Nevýhodou je nutnost správné orientace systému k fungování. Tyto systémy se využívají k chlazení infračervených senzorů, pro chlazení vesmírných teleskopů a obecně v přístrojích pracujících mimo Zem a k rekondenzaci hélia a dusíku využité jako chladicí kapalina v dalších systémech. [6, 17, 49, 50]

3.4.11 Adiabatická demagnetizace paramagnetické soli

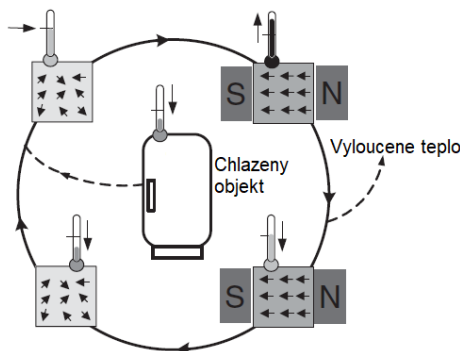
V roce 1922 Onnes dosáhl teploty 0,83 K He4 izotopu. Vzhledem k tomu, že neznali v té době ^3He a dříve zmíněný izotop měl nejnižší teplotu varu, bylo předpovězeno, že tato teplota je nejnižší teplotou, kterou lze dosáhnout chlazením na bázi skupenského tepla vypařování. O čtyři roky později byla poprvé představena koncepce chlazení za pomoci magnetokalorického jevu. V roce 1933 bylo poprvé dosaženo za pomoci tohoto principu teploty 0,53 K a poté i 0,27 K. Nyní lze dosáhnout teplot až 2 mK. [63, 70]

Využívá se, že v některých materiálech (převážně paramagnetických solích) jsou magnetické dipóly uvnitř materiálu náhodně natočené i při velmi nízkých teplotách. Tyto dipóly mohou být pootočené do souhlasné pozice magnetickým polem, čímž se sníží entropie podobně jako při izotermickém stlačení plynu. Tento magnetismus je jednou z vlastností atomu, kdy jednotlivé elektrony, na orbitách okolo jejich osy, mají trajektorii podobnou cirkulujícím proudům, čímž vytváří momenty. Ve většině materiálů je vektorový součet všech momentů ve výsledku vyrušen, ale dá se ovlivnit magnetickým polem a zapříčinit přítomnost magnetického momentu pro daný objekt. Pokud je teplota dostatečně nízká poté příspěvek vibrací mřížky k entropii je zanedbatelná oproti neuspořádanosti magnetického systému a odebráním energie magnetismu tedy můžeme odebrat většinou část vnitřní energie a ochladit objekt až k teplotám blízko absolutní nule. [1, 56, 70, 71, 73]

Vzorek paramagnetické soli se ochladí na počáteční teplotu ponořením do chladicí tekutiny. Vytvoří se vnější magnetické pole, čímž se narovnají dipóly (vykoná se práce) a teplo,

které se tímto vykonalo se odvede do chladiva. Nyní se vzorek izoluje od chladiva. Sníží se intenzita magnetického pole. Toto proběhne za konstantní entropie. Vzorek vykoná práci k vrácení polohy dipólů zpět do původní polohy, čímž přemění teplo na magnetickou energii a pohlcuje teplo chlazeného objektu. [56, 69 70, 71]

Pro kontinuální chlazení je zapotřebí kaskádového chlazení. Jednotlivé stupně pracují v rozdílných teplotních intervalech, které se navzájem překrývají se sousedními stupni. [57, 63, 70]



Obrázek 16 - princip magnetického chlazení [73]

Materiál použitý pro adiabatickou demagnetizaci by měl být složen z atomů, které jsou nestejně paramagnetické do nízkých teplot při nulovém magnetickém poli, tepelná kapacita magnetického systému v rozmezí daných teplot by měla být vysoká, naopak tepelná kapacita související s pohyby mřížky by měla být nízká. Preferují se také kovové materiály, které při velmi nízkých teplotách nemají schopnost supravodivosti. Požadavkem je také odolnost vůči degradaci. Chladicím médiem je většinou tekuté hélium. Mezi soli, které se využívají patří kamenec železitoamonný, kamenec chromitodraselný a pro teploty do řádů milikelvin se využívá dusičnan ceritohorečnatý. Tyto materiály však nejsou kovové. Před několika lety byl objeven materiál s velice vhodnými vlastnostmi, který je kovový a to YbPt_2Sn . [70, 71, 72]

Tato technologie je velice šetrná k životnímu prostředí, jelikož se při ní nevyužívá chemikálií, skleníkových plynů a ozon poškozujících chemikálií. Dosahuje se také při této metodě velice dobrých účinností, až o třetinu vyšších účinností vzhledem k ideálnímu cyklu, oproti výše zmíněným cyklům. Tyto systémy mohou být také velice kompaktní, jelikož pracovní látkou je pevná látka a také vytváří méně hluku. Chladicí kapacita je nízká a až donedávna bylo možné používat tento systém pouze jednorázově, nikoliv pro kontinuální chlazení. Tepelná vodivost těchto solí je velice nízká tudíž je velice obtížné dosáhnout homogenní teploty skrze objekt, což vede k vytvoření teplotního gradientu. Také je z tohoto důvodu složitější odebírat teplo chlazenému objektu. Tato technologie byla většinou nahrazena chladicími systémy na principu rozpouštění. Využití ve vesmíru pro chlazení detektorů je stále aktuální, vzhledem k nezávislosti na gravitační síle, a nadále vyvíjeno. Vědci se vzhledem k prudce rostoucím cenám ^3He , snaží vracet k této technologii i pro laboratorní využití. [21, 63, 71, 73]

3.4.12 Jaderná demagnetizace

Existuje hodně materiálů, které nemají magnetické momenty elektronů, ale mají magnetické momenty jader zapříčiněnými nenulovým jaderným spinem. Tyto materiály mohou být použity při jaderné adiabatické demagnetizaci. Tato metoda se využívá jako alternativa pro adiabatickou demagnetizaci, jelikož se nevyznačuje velkou nevýhodou adiabatické demagnetizace, kterou je nízká tepelná vodivost a relativně vysoká teplota magnetického seřazení dipólů. Touto metodou se také můžeme dostat do nižších teplot v oblasti mikrokkelvinů. Pro předchozí technologii byly nevhodné kovy, avšak v této technologii díky slabým nukleárním momentům lze využít kovy a jejich vysokou tepelnou vodivost. Vzhledem k tomu

že momenty jsou malé, jsou zapotřebí specifické počáteční podmínky. V porovnání, jaderné magnetické momenty jsou zhruba 2000krát menší než momenty elektronů. [21, 63, 71]

Oproti adiabatické demagnetizaci, kdy počáteční teplota se mohla pohybovat v několika kelvinech, u jaderné adiabatické demagnetizace se počáteční teplota musí pohybovat daleko pod hranicí 1 K a magnetické indukci o několika Tesla (př. pro měď při počáteční teplotě 10 mK a magnetické indukci 8 T je pokles entropie pouhých 9 %). Dvěma materiály využívanými v této technologii je měď a PrNi_5 . Měď je využívána díky vysoké dostupnosti, velice nízkému vnitřnímu magnetickému poli a skutečnosti, že nevznikají magnetické domény nad teplotou 100 nK. Slitina praseodymu s niklem se chladí snáze, ale vzhledem k vyšší teplotě, od které nevznikají domény nelze dosáhnout tak nízkých teplot jako u mědi. [21, 71]

Poprvé byla řeč o této technologii v roce 1934. Vzhledem k experimentálním problémům a nemožnosti dosáhnout teplot potřebných pro efektivní chod, byl první pokus proveden až v roce 1956. Podařilo se snížit teplotu jaderného spinu do řádů mikrokelfinu použitím měděného drátku o průměru 0,1 mm jako chladicího prvku za počátečních podmínek 12 mK a 3 T. Avšak teplota elektronů a vibrací mřížky nebyla snížena pod počáteční teplotu, a tak se teplota nukleárního spinu vrátila zpět na původní teplotu během několika minut. [21, 63, 70]

Slabým magnetickým polem vytvořeným malým solenoidem se supravodivý tepelný spínač nastaví tak, že měděný vzorek je v tepelném kontaktu se systémem, který ho předchladí na počáteční teplotu. Magnetické pole v chladícím prostoru se zvýší na hodnotu počáteční podmínky pro daný vzorek. Vzorek po čase dosáhne tepelné rovnováhy, malý solenoid se odpojí, čímž se tepelný spínač dostane do supravodivé fáze, který ho izoluje od chlazení. Hlavní magnetické pole se adiabaticky sníží na konečnou hodnotu a energie jaderného spinu se sníží, čímž se sníží i teplota. [1, 21]

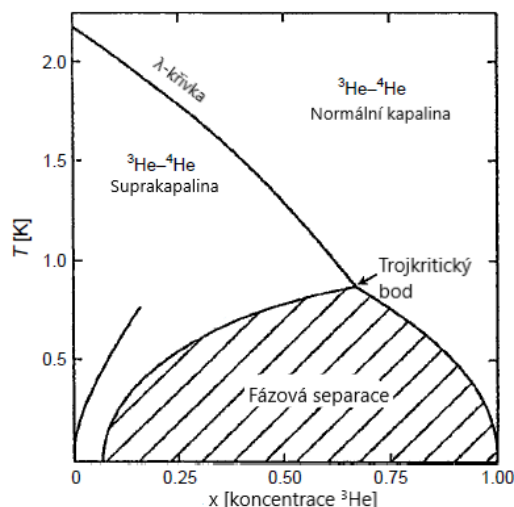
Typickým využitím této metody je chlazení hélia-3 do supratekuté fáze pro další experimenty. [70]

3.4.13 Chlazení rozpouštěním $^3\text{He}/^4\text{He}$

Chladiče pracující na principu chlazení ředěním tekutiny jsou nejvýkonnějšími stroji. Dokážou vyprodukovat nízké teploty kontinuálně a na rozdíl od ostatních chladících systémů mohou tuto teplotu udržovat po delší dobu. Poprvé se tento systém objevil v roce 1965 a dosáhl teploty 0,22 K. [21]

Chlazení na bázi separace izotopů hélia je jedním z metod dosažení extrémně nízkých teplot, a to až do oblasti mK. Využívá se tu rozdílné teploty vypařování izotopů hélia a následné osmózy, jakožto endotermické reakce. Jedná se vždy o uzavřený cyklus, tudíž jediným produktem je chlad. Toto je zapříčiněno vysokou cenou hélia, konkrétně jeho vzácnějšího typu ^3He , který se ve směsi hélia vyskytuje jen v koncentraci menší než 1 molekula v milionu. Základní 3 mechanismy hélia při teplotách pod 1 K jsou, že pod 0,8 K se směs ^3He a ^4He rozděluje na 2 fáze, které se navzájem téměř nemísí (viz obr.17). ^3He se vypařuje dříve než ^4He při snižujícím se tlaku. Třetím mechanismem je snaha směsi hélia udržovat stejný poměr ^3He a ^4He . Pokud koncentrace jedné složky klesne, tekutina není nadále v rovnováze, snaží se do něj dostat zpět. Pokud ^3He je odpařováno ze směsi, je snaha doplnit tento deficit. V případě těchto chladičů, tento deficit je doplněn z kapalného Héliu-3, které se vyskytuje ve stejném prostoru jako kapalně helium. Tato reakce je endotermická, což znamená že teplo je pohlcováno. Tento proces ředění probíhá ve směšovací komoře. Důležitou vlastností směsi hélia pro tento systém je skutečnost, že koncentrace hélia-3 nikdy neklesne pod hodnotu 6,6 %. Tyto chladiče závisí na teplotě prostředí zhruba 4 K. Toto znamená, že až donedávna byly tyto systémy plně

ponořeny do kapalného hélia, dnes se více používá dvoustupňového chladicího systému na bázi pulzní trubice pro předchlazení. [21, 52, 54, 63]



Obrázek 17 - Fázový diagram Hélium [6]

Směs hélia vstupující do systému je ochlazen héliem o teplotě 4,2 K a 1 K, dále putuje do destilačního stroje a směšovací komory. V destilačním stroji se sníží tlak a ze směsi se začne odpařovat hélium-3 vzhledem k nižší teplotě varu. Mimo jiné se také znovu sníží teplota média. Zbytek směsi izotopů, nyní chudý na ^3He , zůstává v kapalném stavu. Odpařená část prochází skrze membrány, které plyn purifikuje a dále posílá do kondenzátoru, umístěného uvnitř nádrže s héliem o teplotě 1,5 K, kde se ^3He zkondenzuje. Prochází tepelnými výměníky, které využívají kapalnou směs, ze které se hélium-3 odpařilo, k dalšímu ochlazení, nyní znovu kapaliny, na požadovanou teplotu. ^3He dorazí zpět do směšovací komory, nyní při teplotě pod 0,8 K, kde probíhá osmóza, kdy směs pohlcuje energii proto, aby doplnila část hélia-3 a vrátila směs zpět do ekvilibria. Toto nadále ochlazuje směs a také objekt, který chceme chladit. Ve směšovací komoře tedy díky nízké teplotě je ve spodní části směs hélia-4 s malou částí hélia-3 a nad ním se nachází čisté ^3He . [6, 17, 52, 53]

Později se vyvinuly metody chlazení pracovní tekutiny, aby nebylo zapotřebí využití externích kryogenů. Existují J-T chladiče tohoto principu, ve kterém není potřeba 1,5 K hélia jako předchlazení. Využívá se Joule-Thompsonovy expanze, předchlazení a chlazení J-T výměníky. V těchto výměnících probíhá chlazení výpary z destilátoru a směšovací komory. Tento koncept dodal podnět k vytvoření tzv. suchého ředícího systému, který nepotřebuje žádné kryogeny k předchlazení hélia. Původně se používalo chlazení skupenským teplem při výměně tepla s dusíkem a poté héliem, kdy oba z uvedených se odpařovaly čímž odebírali teplo pracovní látky. V roce 1993 se začalo využívat dvoustupňového G-M systému k předchlazení hélia, ale vzhledem k vibracím se přešlo na chladicí systém využívající pulzní trubice. Tyto suché ředící chladicí systémy mají vysoké energetické požadavky a trpí na vibrace. [6, 54]

Tyto systémy se využívají v laboratořích například při výzkumu temné hmoty. Díky tomuto principu chlazení byla objevena supravodivost. Najdou své uplatnění ve vesmíru pro chlazení senzorů. Pro tento účel byl vytvořen systém nezávislý na gravitační síle, ale využívá kapiláry. [52, 54]

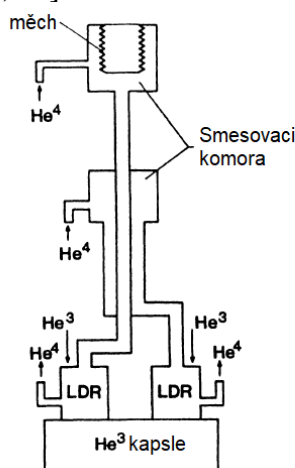
3.4.14 Pomeranchukovo chlazení

V roce 1950 I. Pomeranchuk navrhl chlazení na bázi stlačení hélia. Toto bylo nezvyklé, jelikož v tomto období se ještě nepodařilo $\text{He}3$ ani zkapalnit. Poprvé byl pokus o ověření o 15 let později, vzhledem k dostupnosti ^3He . Tento izotop se získává při rozpadu tritia a až do této doby nebylo dostatečně velké množství. Anufriev dosáhl teploty možná i menší než 18 mK.

Přesná teplota není známa, vzhledem k nepřesnosti měření takto nízké teploty v té době. [6, 21, 59]

Tato metoda chlazení je adiabatickou kompresí ^3He po křivce tuhnutí až do teploty zhruba 2 mK. Výhodné je toto chlazení při výzkumu vlastností tohoto izotopu právě v oblasti tuhnutí. Při teplotě 319 mK je tlak tuhnutí minimální, konkrétně 2,931 MPa, a pod touto teplotou je entropie pevného hélia vyšší než entropie kapaliny. Toto se děje, protože zatímco v kapalině se entropie snižuje téměř lineárně, v pevné látce je většina entropie zastoupena neuspořádaností magnetických dipólů, které se srovnávají až při teplotě 1 mK kde začne prudce klesat, takže do této teploty je entropie pevné látky téměř nezávislá na teplotě. [6, 21, 59, 63]

Počáteční podmínky se vytvoří za konstantní teploty s tlakovou kapslí ^3He připojenou tepelně ke směšovací komoře rozpouštěcího chladicího systému. Kapsle se poté tepelně izoluje a izoentropicky stlačí, čímž se část kapaliny přemění na pevnou látku a ochladí celou směs. Tato metoda chlazení je pouze jednorázová. K zopakování je potřeba ^3He znovu rozpustit a zahřát. Aby tento proces fungoval, musí být komprese absolutně bez třecího tepla. Ke kompresi se používají měchy ovládané pomocí ^4He . Celkově je Pomeranchukovo chlazení výkonnější než chlazení rozpouštěním pod teplotou 50 mK, avšak skutečnost, že chlazení není kontinuální, a existující problémy s přenosem tepla z objektu, který chceme chladit na pevné ^3He , dělá tento typ chlazení v porovnání s rozpouštěcím chlazením a demagnetizací méně výhodnou možností. [1, 6, 21, 59, 63]



Obrázek 18 - Pomeranchukovo chlazení [17]

3.5 Separace

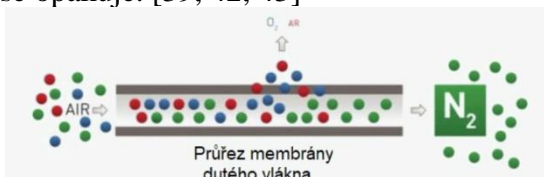
3.5.1 Membrány a metoda PSA

Některé plyny, o kterých je řeč, neexistují na Zemi v čisté podobě, tudíž se musí získávat ze směsí, které tuto látku obsahují. Mísení plynů je nevratný proces, proto pro oddělení jednotlivých komponent od sebe musíme dodávat práci. Příkladem je získávání dusíku, kyslíku, argonu a dalších vzácných plynů. Tyto plyny, jak již bylo řečeno se získávají zkapalněním vzduchu a následným oddělením jejich jednotlivých prvků. Existují tři metody separace prvků ze vzduchu. [39]

Můžeme oddělit prvky za pomoci membrány, která propustí jen molekuly určitého tvaru, velikosti a náboje. Plyn je skrz membránu hnán rozdílem tlaků. Odděluje s takto dusík od vzduchu. Vzduch se prohání dutým vláknem, který povolí všech částem směsi vzduchu kromě dusíku proniknout skrz. Tímto je dusík odváděn pryč od směsi, jak znázorňuje obrázek 19. [39, 44]

Dále můžeme separovat metodou PSA, za pomoci adsorpce. Touto metodou se může oddělovat pouze jedna složka. Podstatou je využití tzv. adsorbentu, který na sebe váže molekuly žádaného plynu. Může je na sebe vázat van der Waalsovými silami neboli fyzikálně. Dále se

může vázat chemicky, kdy vzniká zcela nová chemická vazba. Lze adsorbovat jen jednu vrstvu, jelikož je potřeba kontakt. Po této reakci přichází druhá část procesu a to desorpce. Ta se provádí buď ohřátím, snížením tlaku, nebo promícháním s inertním plynem. PSA metoda má svou podstatu, kde ze směsi vzduchu, ze které chceme získat například kyslík, odebíráme adsorpci dusík. Ten se naváže na látku, skrze kterou necháváme protékat vzduch v první koloně. Kyslík jako produkt je odváděn pryč. Část však putuje do druhé kolony, která postupuje stejný proces, avšak s půlperiodovým zpožděním, pokud jako jednu periodu bereme čas jednoho cyklu. Navázaný dusík na adsorbent je poté proplachován částí kyslíku vyprodukovaného v druhé koloně, a spolu s nyní desorbovaným dusíkem odchází jako odpad. Poté se kolona natlakuje znovu a cyklus se opakuje. [39, 42, 43]



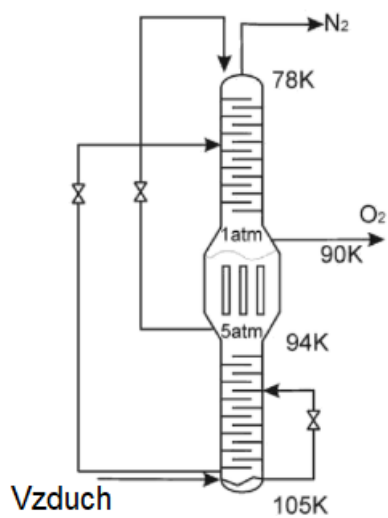
Obrázek 19 - membránová separace [65]

3.5.2 Rektifikace

Pro toto téma nejdůležitější metodou separace je rektifikace. Tato metoda je upřednostňována vzhledem ke své vysoké produktivitě, ekonomické stránce a čistotě koncového produktu. Frakční destilace využívá rozdílných teplot varu pro oddělování látek. Při dosažení teploty varu jednoho z plynů, která je součástí směsi, se začne odpařovat a opouštět aparát vzhůru. Pro udržení teploty se musí dodávat do systému energie, pro udržení teploty a změnu skupenství daného prvku. Tento plyn, nebo pára se odvádí do jiného místa, kde znovu kondenzuje, pokud je pro to správná teplota. Samotná rektifikace probíhá v rektifikačních kolonách. Plyn je expandován a vpouštěn do prostřední části kolony, zde kapalina klesá do spodní části, kde se nachází boiler. Plyn stoupá do kondenzátoru v horní části. Rozdíl teplot mezi kondenzátorem a boilerem je nastaven tak aby jedna složka odešla ze systému vrchem jako pára a druhá složka, nebo zbytek směsi, pokud se jedná o tři a více složkovou směs, odchází spodem jako kapalina. Mezi těmito dvěma částmi jsou pláty, po kterých stéká dolů kapalina, a skrz kterou stoupá plyn. Plyn a kapalina na každém plátu si vyměňují teplo a jednotlivé složky se tak oddělují. [40, 60]

Carl von Linde jako první v roce 1902 zkonstruoval přístroj na separaci vzduchu. O 8 let později vytvořil dvou-kolonový rektifikační systém, díky kterému lze produkovat čistý kyslík i dusík zároveň. Nejjednodušším přístrojem k separaci vzduchu je Lindeho jednoduchá kolona. Ta pracuje při tlaku vyšším, než je atmosférický. Do kolony se přivádí vzduch, který je cestou chlazen dusíkem a kyslíkem. Vzhledem k tomu, že dusík má nižší teplotu varu, tak při dosažení teploty stoupá vzhůru. Kyslík zůstává a odebírá se ve spodní části. Tento přístroj se vylepšil, aby se dosahovalo lepší čistoty dusíku. Část dusíku z horní části kolony se stlačí a zchladí, expanduje a vpouští se zpět do kolony. Lindeho dvoukolonový systém, jehož schéma je vidět na obrázku 20, se skládá ze dvou kolon, které pracují v s rozdílnými tlaky. Spodní má většinou tlak jedné atmosféry, horní pět krát vyšší. Vzduch se chladí v koloně s vyšší tlakem. Nechá se expandovat, dojde ke zkapalnění a putuje zpět do nižší kolony. Část je také znovu expandována a vpouštěna do vrchní kolony. To znamená, že stejně jako u jedno-kolonové se odvádí produkty jen dvěma proudy, které putují z nízkotlakové kolony. Plyn bohatý na kyslík odchází ze spodní části horní kolony při teplotě 90 K, avšak koncentrace kyslíku je relativně nízká, jelikož ze vzduchu v tomto bodě je odebrán směs s vysokým podílem dusíku. Ten odchází vrchem kolony při teplotě 78 K. Popřípadě lze tento systém upravit, aby jedna z odtoků se nacházela ve výšce, ve které je nejvyšší koncentrace argonu. Ta se poté částečně zkondenzuje na argon

s velice malým množstvím nežádoucích plynů. Neon se může získávat další rektifikací horního odtoku směsi plynů s dusíkem. [41, 74]



Obrázek 20 - Lindeho dvoukolonový systém [41]

4 Izolace

Vzhledem k vysoké teplotnímu rozdílu mezi kryogenními teplotami a teplotou okolí, ať už v laboratoři nebo mimo Zem, musí být výše uvedené zkapalněné plyny správně izolovány, aby udržely konstantní teplotu. Ačkoliv se může zdát, že mimo Zem není potřeba izolace, teplota ve vesmíru se pohybuje okolo 3 K, tudíž například kapalné hélium-3 se i v tomto prostředí může vypařovat. Větší potíže, než pouhé oteplení se vyskytuje ve změnách vlastností při přeměně kapaliny na plyn. Jak již bylo uvedeno v podkapitolách jednotlivých kryogenních plynů, při vypařování je změna objemu v řádech stovek, tudíž jakékoliv odpaření kapaliny rapidně zvyšuje tlak v nádobách. Nutno říci, že médium nikdy není izolováno absolutně a vždy probíhá výměna tepla s okolím, byť velice nízká. Při jednom z experimentů, přijal vzorek o hmotnosti 2,5 g méně energie, než by vyprodukoval při pádu z výšky 1 mm. [17, 74]

4.1 Převod tepla

Teplo prochází skrze izolaci ve třech formách. Vedením pevnou látkou skrze materiál izolace a mezi jednotlivými částmi izolace v bodech kontaktu. Prouděním plynu uvnitř izolačních prvků a radiací skrze volné prostory a jednotlivé části izolace. Jelikož všechny tyto tři jevy pracují zároveň, využívá se takzvaná měrná tepelná vodivost, jako součinitel všech tří typů přenosu tepla. [17, 74]

Přenos tepla vedením se může snížit, zmenšením povrchu a přerušováním cest tepelného toku. Toho se může dosáhnout vytvořením kapes, otvorů, nebo použitím menších částic tak, aby kontakt mezi jednotlivými částmi izolace byl takřka bodový. Přenos prouděním závisí na typu plynu a jeho tlaku. Při použití vakua závisí na kvalitě vytvořeného vakua neboli kolik zbytkového plynu zůstalo v daném prostoru. Pro technologie, které nevyužívají vakuum je tento typ přenosu tepla dominantní. Pro tlaky, kdy je nepravděpodobné, že by se jednotlivé molekuly plynu srážely a přenášely teplo pouze odražením se od stěn teplé a studené fáze je příspěvek tohoto přenosu téměř zanedbatelný. Přenos tepla zářením závisí na emisivitě materiálu, teplotě a povrchu ze kterého vyzařuje. Jedná se o vyzařování elektromagnetických vln. Dá se snížit přidáním tzv. štítů kolmo na směr záření, které odstíní část. Těchto štítů může být více, avšak s každým dalším štítem roste přenos tepla vedením. Tento štít by měl být co nejúžší, avšak stále tuhý, a hlavně by měl být nízkou emisivitou. Mezi materiály, které jsou nejvhodnější pro stínění záření z pohledu emisivity je měď, stříbro, zlato a hliník. [17, 75]

4.2 Typy Izolace

4.2.1 Pěnová izolace

Pěnové izolace mají celulární strukturu, kdy pevná látka vytváří buňky vyplněné plynem. Mají většinou velice nízkou hustotu. Mezi materiály tohoto typu patří polyuretan, polystyren, epoxid nebo například křemičité sklo. Plyn, kterým je struktura vyplněna je freon nebo oxid uhličitý. Teplo se přenáší převážně vedením skrze plyn v jednotlivých dutinách, vedením strukturou pěny a částečně i radiací. Pokud jsou dutiny dostatečně malé, teplo se přenáší vedením volných molekul. Měrná tepelná vodivost klesá s klesajícím průměrným objemem dutiny. Provozní teploty tohoto typu izolace se pohybují mezi 77 K a 300 K. Měrná tepelná vodivost se pohybuje od 33 do $55 \frac{mW}{mK}$ dle zvoleného materiálu. Výhodami pěnové izolace je jednoduchost výroby, nízká cena a skutečnost, že není třeba podpěrné struktury. Naopak mezi nevýhody patří relativně vysoká tepelná vodivost a teplotní roztažnost. Roztažnost je $2\times$ až $5\times$ vyšší než hliník, což znamená, že při snížení teploty izolace může popraskat, jelikož se stáhne více než vnitřní stěna nádoby, pokud není toto bráno v potaz při návrhu. Při teplotách kapalného dusíku je oxid uhličitý uvnitř kondenzován, čímž se zvyšuje tepelná vodivost izolantu. Další nevýhodou je degradace materiálu v důsledku difuze vzduchu, která znovu zvyšuje tepelnou vodivost. [8, 17, 37, 74]

4.2.2 Prášková izolace a vláknité materiály

Propustné materiály jako jsou prášky a vláknité materiály s plynem o atmosférickém tlaku v miniaturních mezerách, který má za úkol minimalizovat přenos tepla prouděním. Jemný prášek zároveň snižuje radiaci a omezí vedení tepla plynem. Hlavním mechanismem přenosu tepla je vedení pevnou látkou a plynem. Pro práškovou izolaci bylo zjištěno, že tepelná vodivost je rovna vodivosti zbytkového plynu, u jemných prášků je tato vodivost i nižší díky nestálé cestě pro vedení tepla. Perlit, oxid křemičitý a silikagel jsou některé z materiálů, ze kterých se tento typ izolace skládá. Plyn musí být nereaktivní a okolo prášku musí být parozábrana, která chrání prášek před efekty vzduchu a vlhkosti. Tato izolace se využívá ve stejné teplotní oblasti jako pěnová, ale má menší měrnou tepelnou vodivost. Dle materiálu se pohybuje mezi 26 a $35 \frac{mW}{mK}$. Využívá se u strojů s vibracemi a rázy. Musí se zamezit usazování prášku, kvůli tepelné roztažnosti, což by mohlo způsobit nerovnoměrné rozmístění prášku a rozdílnou vodivost v různých místech izolace. [8, 17, 74]

4.2.3 Vakuová izolace

Izolace vakuem byla poprvé použita pro uchování zkapalněného vodíku Jamesem Dewarem. Tato nádoba byla pojmenována Dewarova nádoba. Je snaha o „vyplnění“ prostoru mezi vnitřní a vnější stěnou nádoby vakuem, čímž eliminujeme přenos tepla vedením a prouděním plynu. Není ale možné vytvořit absolutní vakuum, vždy zůstane nějaký zbytkový plyn. Poté se mluví o kvalitě vakua. Tento zbytkový plyn ve velice kvalitním vakuu přispívá k přenosu tepla vedením zbytkového plynu, kdy jednotlivé molekuly plynu mají mezi sebou tak velkou vzdálenost, že nejsou pravděpodobné interakce mezi nimi a tyto molekuly tedy neberou energii na teplé stěně a přenesou ji přímo na studenou stěnu. Typ přenosu tepla, který dominuje při využití vakua je záření. To se dále ještě může snížit přidáním vznášejících se štítů, nebo přidáním nátěru, který sníží emisivitu. [8, 17, 74]

4.2.4 Vakuoprášková izolace

Pro další snížení tepelné vodivosti práškové izolace a vláknité izolace se využívá snížení tlaku zbytkového plynu neboli vytvoření vakua v mezerách. Měrná tepelná vodivost v tlakovém rozmezí 1,3 kPa a 1,3 Pa klesá téměř lineárně vzhledem k log-log závislosti, poté se znovu stává nezávislá na tlaku. Při těchto nízkých tlacích se teplo přenáší pouze vedením práškem a radiací. V teplotním rozmezí 300 K a 77 K je tato izolace efektivnější než vakuová, protože převládá radiace, kterou prášek částečně blokuje. Při nižších teplotách se stává horším izolantem vzhledem k tomu, že v těchto teplotách je vedení tepla práškem vyšší než radiací. Měrná tepelná vodivost se pohybuje v oblasti zhruba 1,7 a $0,95 \frac{mW}{mK}$. Kvalita vakua není tak důležitá jako u vakuové izolace a je relativně lehce dosažitelná. Musí se použít filtry, aby se nenasály částice prášku. Můžeme touto metodou izolovat složité tvary. Stejně jako u práškové izolace je zde potřeba zabránit vniku vlhkosti a nebezpečí usazování a nerovnoměrného rozmístění. [8, 17, 74, 76]

Speciálním případem této izolace je mikrosférická izolace. Využívá se dutých skleněných koulí o průměru od 15 do 150 μm , s tloušťkou stěny mezi 0,5 a 2 μm , často potaženo filmem s nízkou emisivitou. Tato izolace je jednou z alternativ k vícevrstvé izolaci díky své nízké hmotnosti a tepelné kapacitě. Měrná tepelná kapacita se pohybuje mezi 0,2 a $0,4 \frac{mW}{mK}$. [8, 37]

4.2.5 Vakuoprášková izolace s příměsí kovu

Pro vylepšení výkonu vakuopráškové izolace je snaha snížit příspěvek k přenosu tepla zářením. Využívá se vloček mědi nebo hliníku, které stíní radiaci o mnoho lépe než samotný prášek. Měď je preferována pro izolaci kapalného kyslíku kvůli vysokému teplu spalování hliníku s kyslíkem. Kovové příměsi se musí použít správné množství, protože s rostoucím

podílem kovu roste podíl přenosu tepla vedením. Optimální je podíl mezi 35 % a 50 % kovu. Měrná tepelná vodivost je snížena na rozmezí 0,33 a 0,58 $\frac{mW}{mK}$. Znovu je potřeba dávat si pozor na shlukování prášku a kovových vloček, aby míra izolace byla všude stejná. [8, 37, 74]

4.2.6 Vícevrstvá izolace

První koncept mnohovrstvé izolace byl představen v roce 1951 ve Švédsku. Skládá se z fólií s nízkou emisivitou a vakua v mezerách mezi nimi. Jednotlivé fólie jsou odděleny buď rozpěrami, nebo jsou fólie zohýbány tak, že dotyk mezi nimi je na co nejmenší ploše, ideálně bodový. Tento typ izolace byl vytvořen ve snaze snížit všechny 3 módy přenosu tepla. Většinou se skládá ze 30 až 80 vrstev. Fólie jsou z hliníku, mědi nebo mylaru a tloušťka jedné fólie je 6 μm . Materiál rozpěr může být nylon nebo hedvábí, tak i skleněná vlákna, která jsou nejčastější, o tloušťce od 5 do 76 μm . Tyto vrstvy jsou umístěny kolmo na top tepla, tak aby radiace musela projít všemi vrstvami. Toto způsobí, že fólie brání záření, rozpěry snižují vedení tepla a vakuum redukuje proudění. Měrná tepelná kapacita závisí na hustotě vrstev a vzdálenosti mezi jednotlivými fóliemi, pokud je málo fólií, radiace není dostatečně potlačena a pokud je prostor mezi fóliemi moc malý, zvýší se vedení tepla. Ideální hustota se pohybuje mezi 15 a 20 vrstvami na cm. Měrná tepelná kapacita vícevrstvé izolace se pohybuje mezi 37 a 78 $\frac{\mu W}{mK}$ pro teploty od 77 do 300 K. Tato izolace je velice účinná, ale oproti ostatním dražší a složitější na výrobu a instalaci. [8, 37, 74]

ZÁVĚR

Kryogenika je relativně mladým oborem, který otevřel dveře dnešním moderním technologiím. V potravinářství nám umožnilo například navýšit životnost potravin hlubokým mražením, v lékařství se daří zmrazit například krev, a využívá se toho i při odstraňování tumorů. Největším příspěvkem kryogeniky v lékařství je supravodivost při teplotě kapalného hélia u přístroje pro magnetickou rezonanci. Kapalné plyny otevřely cestu astronautice, kdy i první rakety využívaly kapalného kyslíku, jako systému podpory života a oxidačního činidla a později se začalo využívat i kapalného vodíku jako paliva. Vesmírné teleskopy a satelity využívající infračervené záření jsou také z části závislé na kryogenní technice. Kryogenika proniká do stále většího množství oborů a přináší vyšší účinnosti a produktivitu.

Cílem této práce bylo sepsat stručný přehled kryogenní technologie, historie vývoje tohoto oboru a plynů, které podléhají změně skupenství v těchto teplotách. Byl popsán efekt, které tyto teploty mají na materiál, se kterým přijdou do styku v konstrukci. Byly rozlišeny pojmy chladiče a zkapalňovače a rozděleny tepelné výměníky, které jsou využívány v cyklech, které byly uvedeny vzápětí. Cykly, které byly popsány, jsou využívány pro chlazení a zkapalňování kryogenních plynů, kdy každý má své výhody a své limity, ať už z hlediska minimální teploty, účinnosti, nebo závislosti na gravitaci. Poslední částí, po dosažení kryogenních teplot, je udržení dané teploty vhodnou izolací. Je zde popsáno několik základních typů izolací pro různá využití.

Jedním z problémů, které se v budoucnu budou muset vyřešit je nedostatek hélia-3. Vzhledem k jeho minimálnímu podílu v přírodním heliu, je jeho hlavní produkce z rozpadu tritia při rozebírání jaderných zbraní, nebo z ozařování lithia. Mnohé technologie, které závisí na teplotách, které hélium-3 dokáže dosáhnout efektivně, budou buď muset najít jiná řešení, médium a technologie k zachování výzkumu a funkčnosti zařízení, nebo se musí najít nový způsob produkce, který je udržitelný.

Kryogenní plyny jako metan mají také potenciál rozšíření svého využití jako paliva pro dopravní prostředky. Zatím se využívají jen pro lodní dopravu, ale vzhledem ke zvyšujícímu se využívání CNG jakožto stlačeného zemního plynu, možné využití i jeho chladnější varianty.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KENT, A. *Experimental low-temperature physics*. London: MacMillan, 1993. ISBN 978-0-333-51951-6.
- [2] ŠTĚPÁNEK, J. *Technologie pro zkapalňování plynů a jeho využití a distribuce*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 71 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Škorpík, Ph.D..
- [3] ZOHURI, B. *Physics of Cryogenics: An Ultralow Temperature Phenomenon*. Amsterdam: Elsevier, ©2018. ISBN 978-0-12-814519-7.
- [4] JHA, A. R. *Cryogenic Technology and Applications*. Oxford: Elsevier, ©2006. DOI: 10.1016/B978-0-7506-7887-2.X5000-X. ISBN 978-07506-7887-2.
- [5] LEBRUN, P. *An Introduction to Cryogenics* [online]. Geneva: CERN/AT, 18 January 2007 [cit. 2020-06-16]. Dostupný z: <http://cds.cern.ch/record/1012032/files/at-2007-001.pdf>
- [6] VENTURA, G. a L. RISEGARI. *The Art of Cryogenics: Low-Temperature Experimental Techniques* [online]. Oxford: Elsevier, 2008. ISBN 978-0-08-044479-6.
- [7] Cryogenics: Physics. *Encyclopædia Britannica* [online]. London: Encyclopædia Britannica, 1994, May 26, 2017 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/cryogenics>
- [8] TIMMERHAUS, K. D. a R. P. REED. *Cryogenic Engineering: Fifty Years of Progress*. Springer, ©2007. ISBN 978-0-387-33324-3.
- [9] Liquefaction of air. *Edubilla.com: Global Education Needz* [online]. Karaikudi: www.edubilla.com, ©2019 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <http://www.edubilla.com/invention/liquefaction-of-air/>
- [10] Liquifying Air. *HyperPhysics* [online]. Atlanta: C.R. Nave, ©2017 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/liqair.html>
- [11] Tetraoxygen. *CHEMEUROPE.COM* [online]. Berlin: LUMITOS, ©1997-2020 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Tetraoxygen.html>
- [12] SARDA, P. *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. Springer International Publishing, ©2018. ISBN 978-3-319-39311-7.
- [13] HELMENSTINE, A. M. Liquid Nitrogen Facts: Uses, Dangers, and Safety Precautions. *ThoughtCo.: Lifelong Learning* [online]. New York: Dotdash, b.r., upd. November 24, 2019 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/liquid-nitrogen-facts-608504>
- [14] BROWNLEE, A. What is Liquid Nitrogen? *Subzero Nitrogen Ice Cream* [online]. Sub Zero Nitrogen Ice Cream, b.r., 07/02/2019 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://www.subzeroicecream.com/blog/c/0/i/35510849/what-liquid-nitrogen>
- [15] AIR PRODUCTS. *Safetygram 7: Liquid nitrogen*. Allentown: Air Products and Chemicals, 2015, s. 8
- [16] HAGENBACH, G. F. a J. H. SCHIFFHAUER. Commercial Production of Liquid Neon. *Advances in Cryogenic Engineering*. Vol. 9. Boston, MA: Springer US, 1964, 1964, s. 557-560. DOI: 10.1007/978-1-4757-0525-6_68. ISBN 978-1-4757-0527-0. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4757-0525-6_68

- [17] FLYNN, T. M. *Cryogenic Engineering*. Second Edition. New York: Marcel Dekker, ©2005. ISBN 0-8247-5367-4.
- [18] History. *Polskie LNG* [online]. Świnoujście: Operator Gazociągów Przesyłowych GAZ-SYSTEM, ©2016 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://en.polskielng.pl/lng-terminal/lng-at-a-glance/lng-history/>
- [19] BALSHAW, N. H. *Practical Cryogenics: An Introduction to Laboratory Cryogenics*. Witney: Oxford Instruments, 2001, 100 s. ISBN 0952759403. Dostupné také z: <http://research.physics.illinois.edu/bezryadin/links/practical%20cryogenics.pdf>
- [20] STUART, S. *Liquid hydrogen: Properties, Production, and Applications* [online]. Oxford: Pergamon Press, 1966 [cit. 2020-06-15]. ISBN 9781483156194. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=66E3BQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false
- [21] POBELL, F. *Matter and Methods at Low Temperatures*. Third, Revised and Expanded Edition. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. ISBN 978-3-540-46356-6.
- [22] BOSTOCK, T. D. a R. G. SCURLOCK. *Low-Loss Storage and Handling of Cryogenic Liquids: The Application of Cryogenic Fluid Dynamics*. Second Edition. Chem: Springer, ©2019. ISBN 978-3-030-10640-9.
- [23] AIR PRODUCTS. *Safetygram 6: Liquid oxygen*. Allentown: Air Products and Chemicals, 2015, s. 8
- [24] Methane: Compound Summary. *National Center for Biotechnology Information* [online]. Bethesda: National Center for Biotechnology Information, b.r. [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methane>
- [25] Liquefied natural gas (LNG). *Shell Global* [online]. The Hague: Shell International B.V., b.r. [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://www.shell.com/energy-and-innovation/natural-gas/liquefied-natural-gas-lng.html>
- [26] Natural gas explained: Liquefied natural gas. *EIA* [online]. Washington: U.S. Energy Information Administration, 1995, last updated June 4, 2019 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/liquefied-natural-gas.php>
- [27] BUDÍN, J. Zkapalněný zemní plyn (LNG). *OEnergetice* [online]. Třebíč: OM Solutions, b.r., 19. květen 2015 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/plyn/zkapalneny-zemni-plyn-lng>
- [28] Liquid Argon. *University of Florida: Environmental Health and Safety* [online]. Gainesville: University of Florida, ©2020, last updated December 2, 2016 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <http://www.ehs.ufl.edu/programs/lab/cryogens/argon/>
- [29] Liquid Argon. *BOC: A Member of The Linde Group* [online]. BOC, ©2020 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://www.boconline.co.uk/en/products-and-supply/liquefied-industrial-gases/liquid-argon/liquid-argon.html>
- [30] AIR PRODUCTS. *Safetygram 8: Liquid argon*. Allentown: Air Products and Chemicals, 2015, s. 8
- [31] CARSON, P. a C. MUMFORD. *Hazardous Chemicals Handbook*. Second Edition. Oxford: Butterworth Heinemann, 2002. ISBN 0-7506-4888-0.
- [32] AIR PRODUCTS. *Safetygram 22: Liquid helium*. Allentown: Air Products and Chemicals, 2014, s. 8
- [33] VAN SCIVER, S. W. *Helium Cryogenics*. Second Edition. New York: Springer, ©2012. ISBN 978-1-4419-9978-8.

- [34] Základní kurz fyziky. Joulův-Thomsonův jev [online]. Praha: *Matematicko-Fyzikální Fakulta UK*, posl. Zm. 2019-03-07. [cit. 2020-06-16] dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/molekul/7_7
- [35] Refrigeration Systems for Achieving Cryogenic Temperatures. BAR-COHEN, Y. *Low Temperature Materials and Mechanism* [online]. Boca Raton: CRC Press, 2016, s. 109-181 [cit. 2020-06-16]. ISBN 9781315371962. Dostupné z: https://www2.jpl.nasa.gov/adv_tech/coolers/Cool_ppr/Chap%206-Refrig%20Sys%20for%20Achiev%20Cryo%20Temps_2016.pdf
- [36] MOLEK, T. Supravodivost-princip a využití. *O Energetice* [online]. Třebíč: OM Solutions, b.r., 5. říjen 2015 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/elektrina/supravodivost-princip-a-vyuziti>
- [37] BARRON, R. F. a G. F. NELLIS. *Cryogenic Heat Transfer*. Second Edition. Boca Raton: CRC Press, ©2016. ISBN 978-1-4822-2745-1.
- [38] Throttling Process-Isoenthalpic Process. *Nuclear Power* [online]. Nuclear Power for Everybody, ©2020 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://www.nuclear-power.net/nuclear-engineering/thermodynamics/thermodynamic-processes/throttling-process-isenthalpic-process/>
- [39] DANIEL, M. *Adsorpční jednotka na výrobu kyslíku: ČVUT v Praze*. Praha, 2018, 113 s. Dostupné také z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/77570/F2-DP-2018-Daniel-Marek-DP_Daniel.pdf?sequence=-1&isAllowed=y. Diplomová práce. České Vysoké Učení Technické v Praze. Vedoucí práce Ing. Radek Šulc Ph.D.
- [40] LINDE. *History and technological progress: Cryogenic air separation*. [s.l.]: Linde AG, © 2020
- [41] MARTÍN, M. M. *Industrial Chemical Process Analysis and Design*. Amsterdam: Elsevier, ©2016. ISBN 978-0-08-101093-8.
- [42] GRANDE, C. A. Advances in Pressure Swing Adsorption for Gas Separation. *ISRN Chemical Engineering* [online]. 2012, 2012, 1-13 [cit. 2020-06-16]. DOI: 10.5402/2012/982934. ISSN 2090-861X. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/archive/2012/982934/>
- [43] PSA (Pressure Swing Adsorption). *SAMSON* [online]. Baytown: SAMSON Controls, ©2019 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://www.samsoncontrols.com/psa-pressure-swing-adsorption>
- [44] WEE, S. L., Ch. T. TYE a S. BHATIA. Membrane separation process—Pervaporation through zeolite membrane. *Separation and Purification Technology* [online]. 2008, 63(3), 500-516 [cit. 2020-06-16]. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.07.010. ISSN 13835866. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586608002815>
- [45] FLAVELL-WHILE, C. Carl von Linde and William Hampson - Cool inventions. *The Chemical Engineer* [online]. Rugby: Institution of Chemical Engineers, ©2020, 1st September 2010 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://www.thechemicalengineer.com/features/cewctw-carl-von-linde-and-william-hampson-cool-inventions/>
- [46] POSPÍŠIL, J. Studium Stirlingova termodynamického oběhu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Zdeněk Kaplan, CSc.
- [47] GIFFORD, W. B. *The Gifford-McMahon Cycle* [presentation]. Houston: Rice University, August 23-25 1965. Dostupný z: <https://www.montanainstruments.com/library/files/Gifford-McMahon-Cycle-Paper-1965-.pdf>

- [48] RADEBAUGH, R. Refrigeration Fundamentals. In: ZIMMERMAN, J. E. and T. M. FLYNN, eds. *Applications of Closed-Cycle Cryocoolers to Small Superconducting Devices* [online]. Boulder: U.S. Department of Commerce, April 1978, pp.7-45 [cit. 2020-06-16]. Dostupný z: <https://books.google.cz/books?id=xYVR0pCDu-QC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [49] RADEBAUGH, R., B. F. ANDRESEN, G. F. FULOP a M. STROJNIK. Pulse tube cryocoolers for cooling infrared sensors. *Infrared Technology and Applications XXVI*. 2000, 2000-12-15, vol. 4130, 363-379. DOI: 10.1117/12.409878. Dostupné také z: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.409878>
- [50] WEISEND, J. Pulse Tube Cryocoolers. *Cryogenic Society of America, Inc.* [online]. Oak Park: Cryogenic Society of America, ©1984-2020, September 29, 2014 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: https://cryogenicsociety.org/resources/defining_cryogenics/pulse_tube_cryocoolers/
- [51] BERT, J. Pulse Tube Cryocoolers: *A Cryogen-Free Path to 2K* [coursework]. Stanford University, December 10, 2007. [cit. 2020-06-16] Dostupné z: <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/bert2/>
- [52] WHEATLEY, J. C., O. E. VILCHES a W. R. ABEL. Principles and methods of dilution refrigeration. *Physics Physique Fizika*. 1968, vol. 4(1), 1-64. DOI: 10.1103/PhysicsPhysiqueFizika.4.1. ISSN 0554-128X. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysicsPhysiqueFizika.4.1>
- [53] COYNE, K. Dilution Refrigerator. *National High Magnetic Field Laboratory* [online]. Tallahassee: National MagLab, ©2020 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <https://nationalmaglab.org/about/around-the-lab/what-the/dilfridge>
- [54] WEISEND, J. Dilution Refrigerators. *Cryogenic Society of America, Inc.* [online]. Oak Park: Cryogenic Society of America, ©1984-2020, July 5, 2012 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: https://cryogenicsociety.org/resources/defining_cryogenics/dilution_refrigerators/
- [55] PUNIT, K., S. RAVI, V. S. BISHT a S. KUMAR. Cryogenics: A Brief Review. *International Journal of Scientific & Engineering Research* [online]. 2017, vol. 8, no. 10, s. 67-70 [cit. 2020-06-15]. ISSN 2229-5518. Dostupné z: <https://www.ijser.org/researchpaper/CRYOGENICS-A-Brief-Review.pdf>
- [56] How does an Adiabatic Demagnetization Refrigerator Work? *National Aeronautics and Space Administration: Imagine The Universe* [online]. Goddard Space Flight Center: National Aeronautics and Space Administration, 2020, last updated May 7, 2015 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: https://imagine.gsfc.nasa.gov/educators/lessons/xray_spectra/background-adr.html
- [57] FUKUDA, H., S. UEDA, R. ARAI, J. LI, A. T. SAITO, H. NAKAGOME a T. NUMAZAWA. Properties of a two stage adiabatic demagnetization refrigerator. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2015, vol. 101, 1-9 [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.1088/1757-899X/101/1/012047. ISSN 1757-8981. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/101/1/012047>
- [58] Periodická tabulka: Mendělejevova periodická soustava prvků. *Periodická tabulka: Chemické prvky* [online]. ©2009-2017 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/periodicka-tabulka.html>
- [59] The Pomeranchuk Effect. KRESIN, V. Z. *Pair Correlations in Many-Fermion Systems* [online]. Boston: Springer, 1998, s. 187-203 [cit. 2020-06-15]. ISBN 978-1-4899-1555-9. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4899-1555-9_12#citeas

- [60] FRANK, V. *Využití odpadního tepla z rektifikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 83 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Touš, Ph.D.
- [61] WALKER, G. *Cryocoolers: Part 1: Fundamentals*. New York: Springer Science+ Business Media, 1983. ISBN 978-1-4899-5288-2.
- [62] Liquid Hydrogen. *University of Florida: Environmental Health and Safety* [online]. Gainesville: University of Florida, ©2020 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <http://www.ehs.ufl.edu/programs/lab/cryogens/hydrogen/>
- [63] WALKER, G. *Cryocoolers: Part 2: Applications*. New York: Springer Science+ Business Media, 1983. ISBN 978-1-4684-4432-2.
- [64] AIR PRODUCTS. *Safetygram 9: Liquid hydrogen*. Allentown: Air Products and Chemicals, 2014, s. 8
- [65] Membránové generátory dusíku INMATEC. *Januška Kompresory* [online]. Zlín: Emak.cz, ©2015 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <https://www.kompres.cz/membranove-generatory-dusiku-inmatec>
- [66] SCOTT, R. B., W. H. DENTON a C. M. NICHOLLS. *Technology and Uses of Liquid Hydrogen*. Oxford: Pergamon Press, 1964.
- [67] PESCHKA, W. *Liquid Hydrogen: Fuel of the Future*. Wien: Springer-Verlag Wien New York, 1992. ISBN 978-3-7091-9128-6.
- [68] Neon: Chemical Element. *Encyclopædia Britannica* [online]. London: Encyclopædia Britannica, 1994, 17. 1. 2020 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/neon-chemical-element>
- [69] TIMMERHAUS, K. D., REED, R. P., ed. *Cryogenic Engineering: Fifty Years of Progress*. New York: Springer, ©2007. ISBN 978-0-387-33324-3.
- [70] BLAŽKOVÁ, M. Magnetické chlazení. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* [online]. 2005, roč. 50, č. 4, s. 301-320 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <https://dml.cz/handle/10338.dmlcz/141284>
- [71] THIRUMALESWAR, M. a S. V. SUBRAMANYAM. Cryogenic refrigeration methods for low and ultra-low temperatures — a review. *Sadhana* [online]. 1986, 9(3), 191-232 [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.1007/BF02811965. ISSN 0256-2499. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02811965>
- [72] JANG, D., T. GRUNER, A. STEPPKE, K. MITSUMOTO, Ch. GEIBEL a M. BRANDO. Large magnetocaloric effect and adiabatic demagnetization refrigeration with YbPt₂Sn. *Nature Communications* [online]. 2015, vol. 6(1), 1-5 [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.1038/ncomms9680. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/ncomms9680>
- [73] DINÇER, İ. a M. KANOĞLU. *Refrigeration Systems and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2010. DOI: 10.1002/9780470661093. ISBN 978-0-470-66109-3.
- [74] ATREY, M. D. *Cryogenic Engineering* [lectures]. Bombay, IIT Bombay, 11. 7. 2012. [cit. 15. 6. 2020]. Dostupné z: <https://nptel.ac.in/courses/112/101/112101004/>
- [75] FRIGO, A. A., D. E. PREUSS a J. L. BAILEY. *Heat Shield Design for Glovebox Applications* [conference]. Orlando, Chemical Technology Division, 12-15. 7. 1998 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <https://www.osti.gov/servlets/purl/10869>
- [76] HUNTER, B. J., R. H. KROPSCHOT, J. E. SCHRODT a M. M. FULK. Metal Powder Additives in Evacuated-Powder Insulation. TIMMERHAUS, K. D. *Advances in Cryogenic Engineering* [online]. Volume 5. New York: Springer Science+Business

- Media, 1960, s. 146-156 [cit. 2020-06-15]. ISBN 978-1-4757-0537-9. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4757-0537-9_17
- [77] Stirling cycle. *ME MECHANICAL* [online]. 2014, posl. změna 30. 4. 2016 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <https://me-mechanicalengineering.com/stirling-cycle/>
- [78] Specifika analýzy rizik vodíku. *Automa: časopis pro automatizační techniku s. r. o.* [online]. Ústí nad Labem: FlexiSystems, ©2016 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: https://automa.cz/cz/casopis-clanky/specifika-analyzy-rizik-vodiku-2006_11_31466_639/
- [79] Carnotův cyklus. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, posl. změna 18. 6. 2019 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Carnot%C5%AFv_cyklus